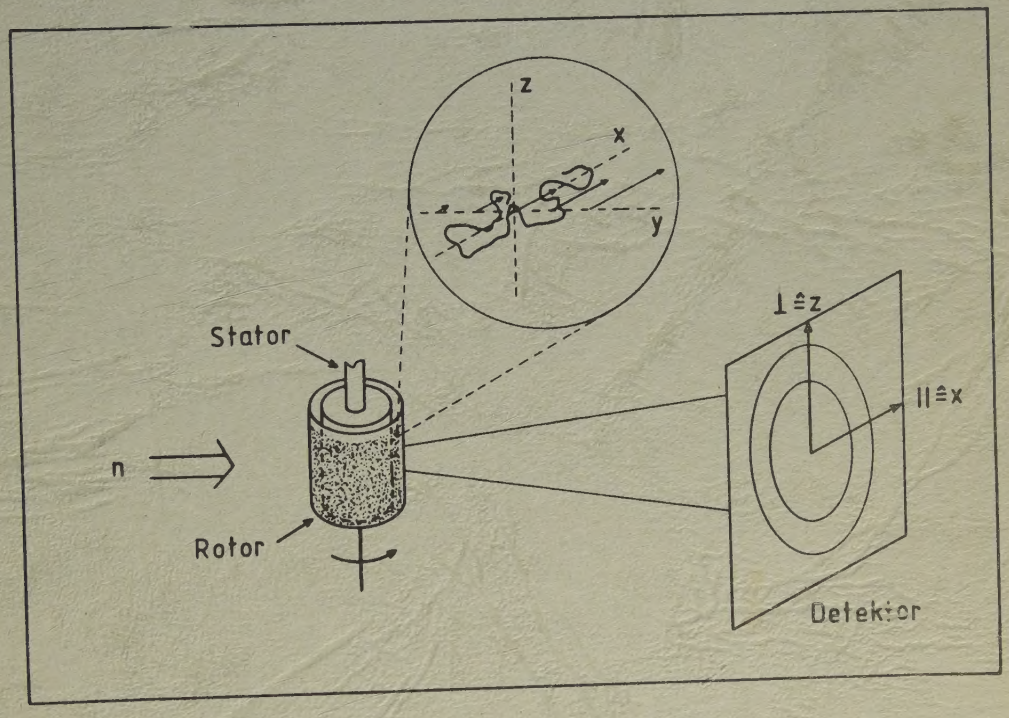
SCHERABHÄNGIGE DEFORMATION VON POLYSTYROL IN VERDÜNNTER LÖSUNG

KONFORMATIONSUNTERSUCHUNGEN MIT EINER FÜR DIE NEUTRONENKLEINWINKELSTREUUNG ENTWICKELTEN SCHERAPPARATUR



DISSERTATION

PETER LINDNER

MAINZ 1985

Cornell University Library

SCHERABHÄNGIGE DEFORMATION VON POLYSTYROL IN VERDÜNNTER LÖSUNG

Konformationsuntersuchungen mit einer für die Neutronenkleinwinkelstreuung entwickelten Scherapparatur

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
am Fachbereich Chemie
der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz

Peter Lindner
geboren in Mainz

Mainz 1985

Dekan : Prof. Dr. R. C. Schulz

1. Berichterstatter : Prof. Dr. R. Kirste

2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Sillescu

Tag der mündlichen Prüfung : 5. SEP. 1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555001_0017

Inhaltsverzeichnis Seite

Zusammenfassung, Summary

I. Einführung 1

II. Neutronenkleinwinkelstreuung an verdünnten Polymerlösungen 4
1. Allgemeines zur Theorie der Neutronenstreuung 4
2. Elastische Neutronenkleinwinkelstreuung von Polymeren in Lösung 7
3. Polymerkettenmodelle und Streufunktionen 11
3.1. Polymerkettenmodelle 12
3.2. Streufunktionen 15

III. Polymere im Geschwindigkeitsgradienten 20
1. Experimentell relevante Geschwindigkeitsgradienten 20
2. Theoretische und experimentelle Ansätze 22
2.1. Polymerlösungen im Schergradienten 22
2.2. Polymerlösungen im Streckgradienten 25
2.3. Zur Beurteilung verschiedener, bisher angewandter Untersuchungsmethoden 27

IV. Die Scherapparatur 29
1. Die Rotationsküvetten 29
2. Der Gesamtaufbau der Apparatur 41
3. Die Strömung zwischen konzentrischen, rotierenden Zylindern 50

Seite

4. Der Einsatzbereich der Scherapparatur 53
4.1. Umschlag laminare in turbulente Strömung 53
4.2. Anstieg der Flüssigkeit im Spalt 57
4.3. Erwärmung der Flüssigkeit durch Reibungswärme 61
4.4. Drehmomentbegrenzung 66
4.5. Niedrigste stabile Drehgeschwindigkeit 67
5. Zusammenfassung 69

V. Abschätzung der experimentellen Bedingungen für das Scherexperiment mit Ergebnissen der Quasielastischen Licht- und Neutronenstreuung 70

VI. Auswertung der isotropen und anisotropen, zweidimensionalen Streudaten 75
1. Streuintensität im NKWS-Experiment 75
2. Konformationsanalyse im Bereich kleiner Impulsüberträge 78
3. Isotrope und anisotrope Datenauswertung 79

VII. Experimentelle Parameter der NKWS-Untersuchungen 84
1. Charakterisierung des Polymer-/ Lösungsmittelsystems 84
2. Parameter der Scherapparatur 89
3. Parameter der NKWS-Kamera 92

VIII. Ergebnisse der NKWS-Untersuchungen im Schergradienten 94
1. Messungen im Kleinwinkelbereich 96
2. Messung im Bereich größerer Q-Werte 111
3. Diskussion des untersuchten Konzentrations- und Impulsübertragsbereiches 117
3.1. Konzentration 117
3.2. Impulsübertrag 119
4. Diskussion der linearen Extrapolation der radial gemittelten Streuintensität auf Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,||}=0$ 121

Seite

IX. Diskussion 122

1. Messungen im Kleinwinkelbereich 122

1.1. Molekulargewichtsabhängigkeit der isotropen Trägheitsradien und der A_2-Werte (Lösungen in Ruhe) 122

1.2. Konformationsveränderungen im Schergradienten 125

a. Experimentelle Trägheitsradien und Geometrie des Scherexperimentes 125

b. Komponenten des Trägheitsradius der deformierten Kette 128

c. Dehnungsverhältnisse der Molekülhauptachsen und Deformationsverhältnis der Kette 129

d. Vergleich mit theoretischen Vorhersagen und anderen experimentellen Arbeiten 134

2. Messungen bei größeren Q-Werten 140

3. Zusammenfassung der Diskussion 147

X. Literaturverzeichnis 149

XI. Symbolverzeichnis 153

Zusammenfassung, Summary

Zusammenfassung

Mit der Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung (NKWS) wird die Konformation von Polystyrolketten in verdünnten Lösungen im konstanten Schergradienten studiert. Die Messungen erfolgen in einer neuartigen, nach dem Couette-Prinzip aufgebauten Scherapparatur mit äußerem, rotierendem Zylinder, die für den Einsatz an den NKWS-Kameras D11 und D17 des Instituts Laue-Langevin, Grenoble, konstruiert wurde. Es werden Konzentrationsreihen von Polystyrol in der viskosen Lösungsmittelmischung Oligostyrol/ Toluol bei verschiedenen Molekulargewichten des Polymeren M_w in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_{LM} und vom Schergradienten G im Streuvektorbereich $0.05 \leq Q/\ nm^{-1} \leq 2$ untersucht.

Im Kleinwinkelbereich wird in den gescherten Lösungen eine signifikante Anisotropie der experimentellen Trägheitsradien in Abhängigkeit von den Parametern M_w, η_{LM} und G beobachtet. Die in der Richtung parallel zur Strömungsgeschwindigkeit ausgewerteten molekularen Dimensionen sind größer als die isotropen Trägheitsradien R_{iso} des Polystyrol in ruhender Lösung. Die experimentellen Trägheitsradien in der Richtung senkrecht zur Strömungsgeschwindigkeit sind dagegen identisch mit R_{iso}. Daraus folgt, daß das hydrodynamische Volumen der Kette im Schergradienten zunimmt.

Das Deformationsverhältnis der Kette $(\overline{R^2}/\overline{R_{iso}^2})-1$ zeigt in Abhängigkeit vom reduzierten Gradienten $\beta = \frac{[\eta] \cdot \eta_{LM} \cdot M_w \cdot G}{R \cdot T}$ einen Übergang von dem idealen β^2-Verhalten eines unendlich flexiblen Fadens bei kleinen β zu dem von der endlichen Kettensteifheit beeinflußten Verhalten mit geringerem Anstieg bei zunehmenden β-Werten. Qualitativ stimmt dieses Resultat mit der theoretischen Behandlung für ein undurchspültes Knäuel im Schergradienten unter Berücksichtigung der inneren Viskosität der Kette nach Cerf überein.

Bei allen untersuchten Schergradienten wird mit zunehmendem Streuvektor Q ein Rückgang der Anisotropie der differentiellen Streuquerschnitte des Polystyrol in gescherter Lösung beobachtet. Die Segment-Abstandsverteilung wird, im Vergleich zur Gleichgewichtskonformation in ruhender Lösung, vom Schergradienten weniger beeinflußt, als die Gesamtgestalt der Kette auf der Längenskala des Trägheitsradius.

Summary

The technique of small angle neutron scattering (SANS) has been used to study the conformation of polystyrene chains in dilute solution under a constant shear gradient. Experiments were performed with a new Couette-type shear cell with the outer cylinder rotating which has been constructed for use with the SANS instruments D11 and D17 of the Institut Laue-Langevin, Grenoble. Measurements were made as a function of polymer molecular weight M_w and concentration, solvent viscosity η and shear gradient G in the range of scattering vectors $0.05 \leq Q/nm^{-1} \leq 0.2$.

Experiments showed significant anisotropy of the radius of gyration and its dependance on the parameters mentioned above was determined. The molecular dimensions parallel to the flow direction are greater than the isotropic radii of gyration R_{iso}. Perpendicular to the flow, the radii of gyration were found to be identical to R_{iso} and it thus follows that the hydrodynamic volume of the chain increases in the shear gradient.

The deformation ratio of the molecule $(\overline{R^2}/\overline{R^2_{iso}})-1$ as a function of the reduced shear gradient $\beta = \frac{[\eta] \cdot \eta \cdot M_w \cdot G}{R \cdot T}$ shows a transition from the ideal β^2 behaviour for infinitely flexible coils found at small shear gradients, to a behaviour with smaller increase at larger β caused by the limited flexibility of the chain. This is in qualitative agreement with the theory of Cerf for a coil that is not free-draining, with finite internal viscosity in a shear gradient.

The anisotropy of the differential scattering cross-sections was found to decrease with increasing scattering vector Q for all the different shear gradients studied. The segmental distribution is less perturbed by the shear gradient than the overall coil size on length scales of the order of the radius of gyration.

I. Einführung

I. Einführung

Die Untersuchung von polymeren Flüssigkeiten unter der Einwirkung äußerer Kräfte, wie dem hydrodynamischen Feld, ist nicht nur von grundlegendem physikalischem Interesse. Im Hinblick auf praktisch-technologische Anwendungen liefert die Kenntnis der molekularen Dynamik und der Strukturveränderungen auf mikroskopischer Ebene auch die Voraussetzung zum tieferen Verständnis der makroskopischen Materialeigenschaften (1). Bei vielen technischen Prozessen sind Polymere in Lösung oder in der Schmelze Strömungen ausgesetzt, wie die folgenden Beispiele verdeutlichen :

- In der Kunststoffindustrie wird im Spritzgußverfahren, beim Spinnen und Verstrecken synthetischer Fasern, beim Extrudieren von Folien und beim großtechnischen Rühren fließendes Polymermaterial verarbeitet.

- Polymer-Additive sichern die Schmierwirkung von Mehrbereichsölen für Verbrennungsmotoren bei hohen und tiefen Temperaturen (Viskositätsverbesserer (2)).

- Durch Zugabe geringer Mengen an Polymeren (ppm-Bereich) wird in einer strömenden Flüssigkeit der Umschlag zur Turbulenz zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten hin verschoben. Dies ist der Effekt der Widerstandsverminderung (Toms-Effekt (3)), dessen Anwendung (4) von großer Bedeutung für die Energieeinsparung in zahlreichen alltäglichen Vorgängen und technologischen Verfahren ist, bei denen turbulente Strömungen auftreten (Beispiel der tertiären Erdölförderung aus Gesteinslagerstätten mit Xanthan (5)).

Das gemeinsame Merkmal ist die Wirkung eines Geschwindigkeitsgradienten auf mehr oder weniger flexible Polymerketten im hydrodynamischen Feld. Unter diesen Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen stellt sich die Frage nach den morphologischen Veränderungen auf der molekularen Ebene. Wie wirken sich die deformierenden und orientierenden Einflüße auf die statistische Konformation des einzelnen Polymermoleküls aus?

Theoretische und experimentelle Arbeiten befassen sich seit über vier Jahrzehnten mit dem Verhalten von flexiblen und starren Polymeren in verdünnten, strömenden Lösungen. Von W. Kuhn und H. Kuhn wurde die Entknäuelung einer frei durchspülten Kette im Schergradienten erstmals 1943 quantitativ theoretisch behandelt (6). Experimentell konnte die Deformation flexibler Polymerer in laminarer Strömung als Strömungsdoppelbrechung nachgewiesen werden (7). Lichtstreuexperimente bestätigten die Scherdeformation von Polyisobutylen in Decalin (8). Beide Methoden sind insofern beschränkt, als mit der Strömungsdoppelbrechung keine Aussage über die absoluten Moleküldimensionen möglich ist und mit der Lichtstreuung nur hohe Molekulargewichte im Streuvektorbereich des reziproken Trägheitsradius untersucht werden können und keine Informationen über den Einfluß des Schergradienten auf die Abstandsverteilung der Kettensegmente erhalten werden.

Mit der Bereitstellung leistungsfähiger Neutronenquellen, wie dem Höchstflußreaktor des Instituts Laue-Langevin (ILL), Grenoble, 1972, wurde die Messung der elastischen, kohärenten Neutronenkleinwinkelstreuintensität verdünnter Polymerlösungen eine bequeme Methode zur Konformationsbestimmung der einzelnen, flexiblen Polymerkette (9). Der Austausch der Protonen gegen Deuteronen im Polymermolekül oder im Lösungsmittel erzeugt einen angemessenen Streukontrast, wobei die chemischen Eigenschaften des Systems nicht nennenswert beeinflußt werden (10). Ohne die Einwirkung äußerer Kräfte sind Polymerlösungen isotrope Streuer. Die von einem Polymermolekül gestreute Intensität resultiert unter Gleichgewichtsbedingungen aus der räumlichen und zeitlichen Mittelung über alle molekularen Konformationen und Orientierungen. Die Auswertung der Intensität als Funktion von Streuvektor Q und Konzentration des Gelösten ρ_2 ergibt nach Extrapolation auf Q=0 und ρ_2=0 als erste Konformationsparameter des isolierten Makromoleküls dessen Molmasse M_w und den Trägheitsradius als Maß für die Größe des Moleküls sowie den zweiten Virialkoeffizienten A_2 als Parameter der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel. Zusätzliche Informationen über die Molekülgestalt und die Dynamik der Konformations- und Orientierungsfluktuationen der flexiblen Ketten sind aus dem Neutronenkleinwinkel-

streuexperiment zu erhalten, wenn die Probe Scherkräften, wie sie im hydrodynamischen Feld wirken, ausgesetzt ist. Konformationsveränderungen im Schergradienten können dabei auf einer Längenskala beobachtet werden, die vom Trägheitsradius bis in den Bereich der Segmentlängen reicht.

Die vorliegende Arbeit beschreibt Konformationsuntersuchungen mit der Neutronenkleinwinkelstreuung (NKWS) an verdünnten Polymerlösungen in einem konstanten Schergradienten. Für diese Experimente wurde eine neuartige Apparatur nach dem Prinzip des Couette-Rotationsviskosimeters (11) konstruiert, mit der es möglich ist, polymere Lösungen und Schmelzen sowie kolloidale Lösungen, Polyelektrolyte und biologische Systeme mit anisotropen Molekülen an den NKWS-Kameras D11 und D17 des Instituts Laue-Langevin (12) zu studieren. Als Modellsubstanz für ein flexibles Polymer wird Polystyrol in hochverdünnten Lösungen im guten Lösungsmittel unter Variation der Molmasse, des Schergradienten, der Lösungsmittelviskosität und der Konzentration des Gelösten im Streuvektorbereich $0.05 \leq Q/nm^{-1} \leq 2$ untersucht.

Gegenüber anderen Untersuchungsmethoden zeichnet sich die Neutronenkleinwinkelstreuung durch eine Reihe experimenteller Vorteile aus. So werden im Unterschied zur Strömungsdoppelbrechung und zu Viskositätsmessungen molekulare Dimensionen direkt erfaßt und es sind modellunabhängige Aussagen über die Molekülgestalt möglich. Im Gegensatz zur Licht- und Röntgenstreuung stellt die Transparenz des Probenbehältermaterials kein Problem dar. Die Rotationsküvetten können aus Quarzglas gefertigt werden, das für Neutronen durchlässig ist. Der hohe Neutronenfluß am Reaktor des ILL erlaubt relativ kurze Meßzeiten bei guter Statistik. Mit den zweidimensionalen Multidetektoren der NKWS-Kameras D11 und D17 wird die Streuintensität in der Ebene senkrecht zur Strömungsebene ortsaufgelöst registriert. Die anisotrope Intensitätsverteilung kann in einem Streuexperiment an gescherten Lösungen somit unmittelbar beobachtet werden. Im Vergleich zu einem Experiment mit punktförmiger Detektorgeometrie wird sowohl die Meßdauer drastisch verkürzt als auch die Datenauswertung vereinfacht.

II. Neutronenkleinwinkelstreuung an verdünnten Polymerlösungen

II. Neutronenstreuung an verdünnten Polymerlösungen

II.1. Allgemeines zur Theorie der Neutronenstreuung

Durchquert ein Neutronenstrahl Materie, so treten Wechselwirkungen mit den Atomkernen auf. Jedes Neutron, das mit einem Kern zusammenstößt, wird von diesem entweder absorbiert oder gestreut. Bei Streuung verändert das Neutron dabei im allgemeinen seine Richtung, seine Geschwindigkeit und seine Spinorientierung. Es gelten die Erhaltungssätze von Energie, Impuls und Drehimpuls und die Messung der Zustandsänderungen vieler Neutronen erlaubt Rückschlüsse auf die räumliche Struktur und die Dynamik des streuenden Systems. Der Streuvorgang kann analog zur Streuung elektromagnetischer Strahlung (Wechselwirkung von Licht- oder Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle des Atoms) behandelt werden, wobei der Atomkern als Streuzentrum der Ausgangsort einer sich im Raum ausbreitenden Streuwelle ist (13, 14).

Die Zustandsänderung des Neutrons beim Streuvorgang wird durch die Änderung seiner Energie ($\hbar\omega$), die Änderung seines Impulses ($\hbar \cdot Q$) und die Änderung seines Spins ($s_o \rightarrow s$, $s_o = \pm 1/2$, $s = \pm 1/2$) beschrieben :

$$\hbar\omega = E - E_o \qquad \text{(II.1)}$$

$$\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_o) \qquad \text{(II.2)}$$

$\vec{k}_o$ und $\vec{k}$ sind Vektoren, die dem ein- und ausfallenden Strahl zugeordnet werden. $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_o$ ist der Streuvektor ($Q^2 = k^2 + k_o^2 - 2kk_o\cos\theta$). Ändern sich Energie und Impuls spricht man von inelastischer Streuung, bei kleinen Energieänderungen auch von quasielastischer Streuung :

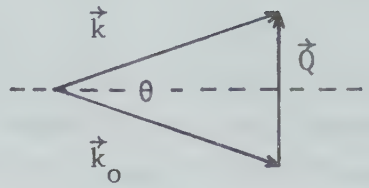
$$|\vec{k}_o| \neq |\vec{k}| \quad , \quad E_o \neq E$$

Bei elastischer Streuung wird keine Energie von der Strahlung auf das streuende System (oder umgekehrt) übertragen :

$$|\vec{k}_o| = |\vec{k}| \quad , \quad E_o = E$$

Für den Zusammenhang zwischen dem Streuvektor Q und dem Streuwinkel θ gilt mit $|\vec{k}_o| = 2\pi / \lambda$ in diesem Fall :

$$Q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin\theta/2 \quad . \qquad \text{(II.3)}$$



Die von verschiedenen Streuzentren ausgehenden, interferenzfähigen Neutronenwellen, die in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen und die gleiche Streuamplitude aufweisen, werden als kohärente Streuung bezeichnet. Die statistische Verteilung von Schwankungen der Streuamplituden und Phasenverschiebungen bewirkt, daß nur ein Teil der gestreuten Wellen interferiert. Der nicht interferenzfähige Teil ist die inkohärente Streuung, deren Ursache Mischungen von Isotopen mit unterschiedlichen Streuamplituden und die Wechselwirkung zwischen zufallsverteilten Kern- und Neutronenspins ist. Die inkohärente Streuung der an verschiedenen Atomen gestreuten Neutronen hat keinen Einfluß auf das Interferenzmuster und tritt als winkelunabhängige Untergrundstreuung in Erscheinung.

Das Streuvermögen unterschiedlicher Atome i wird bei der Neutronenstreuung durch die Streulänge a_i , eine Eigenschaft der Atomkerne, charakterisiert (Analogon zum Atomformfaktor f_i der Röntgenstreuung). Der totale Streuquerschnitt σ ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der vom Atomkern pro Zeiteinheit in den gesamten Raumwinkel 4π gestreuten Neutronen zur Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Neutronen :

$$\sigma = 4\pi \cdot a_i^2 \quad . \qquad \text{(II.4)}$$

Streulänge a_i und Streuquerschnitt σ können den verschiedenen Streuprozessen entsprechend in einen kohärenten und einen inkohärenten Teil zerlegt werden

$$\sigma_{koh} = 4\pi \cdot a_{koh}^2 = 4\pi \cdot \langle a \rangle^2 \qquad \text{(II.5a)}$$

$$\sigma_{ink} = 4\pi \cdot a_{ink}^2 = 4\pi \cdot (\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2) \qquad \text{(II.5b)}$$

und $$\sigma = \sigma_{koh} + \sigma_{ink} \quad .$$

$\langle a \rangle = \sum_i c_i a_i$ und $\langle a^2 \rangle = \sum_i c_i a_i^2$ mit c_i = Konzentrationen der auftretenden Isotope bzw. Spinorientierungen.

Die Voraussetzung für ein Streuexperiment ist ein ausreichender Kontrast zwischen den streuenden Teilchen und ihrer Umgebung. Bei der Neutronenstreuung ist das Streulängendichteinkrement Δb ($\triangleq$ spezifische Überschußstreulänge) wichtig. Δb ist die Summe der Streulängen a_i der Atome i in 1 g Substanz im verdrängten Volumen Lösungsmittel. Der Unterschied im Brechungsindex bei der Lichtstreuung und der Unterschied in der Elektronendichte bei der Röntgenstreuung haben analoge Bedeutung. Die Größe des Kontrastes beeinflußt die Streuintensität und nicht die Winkelabhängigkeit der Streuung.

Die Neutronenstreulängen verschiedener Isotope desselben Elementes sind im allgemeinen verschieden groß (im Unterschied zum Atomformfaktor der Röntgenstreuung) und einige Atomkerne besitzen negative Streulängen. Ein negatives Vorzeichen bedeutet die Phasenverschiebung einer gestreuten Welle um π relativ zu derselben Welle, die am gleichen Ort an einem Streuzentrum mit positivem Vorzeichen gestreut wird. Insbesondere unterscheiden sich die kohärenten Streulängen der Wasserstoff-Isotope ^1H und ^2H stark voneinander (15) :

$$a_{^1H} = -3.741 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$
$$a_{^2H} = \ \ 6.674 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \ .$$

Dieser große Kontrast zwischen Deuterium und Wasserstoff ist der Grund, weshalb sich die Neutronenstreuung hervorragend zur Untersuchung entsprechend substituierter Polymersysteme eignet (wahlweise Austausch von ^1H gegen ^2H im Polymer oder im Lösungsmittel).

Das Streuverhalten eines Streuers wird durch die Streufunktion

$$S = f(\vec{Q}, \omega)$$

vollständig beschrieben. $S(\vec{Q}, \omega)$ ist mit der Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$

durch eine Fourier-Transformation verknüpft :

$$S(\vec{Q},\omega) \sim \int G(\vec{r},t)\cdot\exp(i(\vec{Q}\vec{r}-\omega t))\, d^3r\, dt$$
$$G(\vec{r},t) \sim \int S(\vec{Q},\omega)\cdot\exp(i(\vec{Q}\vec{r}-\omega t))\, d^3Q\, d\omega .$$

$G(\vec{r},t)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein streuendes Teilchen zur Zeit t am Ort $\vec{r}$ anzutreffen, wenn sich zur Zeit t = 0 ein Teilchen am Ort $\vec{r}$ = 0 (Koordinatenursprung) befindet. Im Fall der elastischen Streuung besteht die umkehrbar eindeutige Zuordnung :

$$S(\vec{Q},0) \;\langle==\rangle\; G(\vec{r},t) .$$

Bei Streuung an isotropen Systemen wie Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern muß die Lagenmittelung berücksichtigt werden und man erhält aus dem Streuexperiment weniger Informationen als bei Streuung an Kristallen :

$$S(Q) = (1/4\pi)\cdot \int S(\vec{Q})\, d\Omega .$$

II.2. Elastische Neutronenkleinwinkelstreuung von Polymeren in Lösung

Bei Strukturuntersuchungen an Polymersystemen mit der Neutronenkleinwinkelstreuung ist nur der elastische, kohärente Streuprozeß von Interesse. Die experimentelle, kohärente Streuintensität Y einer verdünnten Lösung der Polymerkonzentration ρ_2 ist dem differentiellen Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ proportional :

$$Y(Q,\rho_2) = C\cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q,\rho_2) .$$

Der Proportionalitätsfaktor C enthält alle experimentellen Parameter wie Abstand Probe-Detektor, Primärstrahlintensität, Transmission der Probe und Streuvolumen. Der differentielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ des

Polymeren ist die Streuwahrscheinlichkeit pro Volumenelement für die Streuung eines Neutrons in den Raumwinkel Ω. $\Sigma = \sigma \cdot \bar{\rho}$ ist der Gesamtstreuquerschnitt pro Volumeneinheit bei Neutronenstreuung, σ ist der spezifische Streuquerschnitt und $\bar{\rho}$ die mittlere Dichte der Lösung.

Für $d\Sigma/d\Omega$ gilt :

$$d\Sigma/d\Omega = \rho_2 \cdot \Delta^2 b \cdot M \cdot P'(Q,\rho_2) . \qquad (II.6)$$

ρ_2 ist die Massenkonzentration des gelösten Polymeren und M ist dessen Molekulargewicht. Δb ist die spezifische Überschußstreulänge, die den Kontrast im Polymer/Lösungsmittelsystem bei der Neutronenstreuung beschreibt und von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängig ist. $P'(Q,\rho_2)$ ist der Strukturfaktor der Lösung, der so normiert ist, daß für $Q=0$ und $\rho_2=0$ gilt : $P'(Q=0,\rho_2=0) = 1$.

Ist die Lösung genügend verdünnt, so daß die Abstände zwischen den gelösten Partikeln hinreichend groß sind und deren Anordnung relativ zueinander regellos ist, entspricht die Streuung dem Gastyp mit einem typischen Maximum der Streuintensität bei $Q = 0$. Die Konzentrations- und Winkelabhängigkeit der kohärenten, elastischen Streuung dieser verdünnten Polymerlösungen kann nach Zimm (16) und Flory und Bueche (17) mit der folgenden Gleichung behandelt werden,

$$\frac{K \cdot \rho_2}{d\Sigma/d\Omega} = \underbrace{\frac{1}{M \cdot P(Q)}}_{\text{intra}} + \underbrace{2 \cdot A_2 \cdot \rho_2 + 3 \cdot A_3 \cdot \rho_2 + \ldots .}_{\text{inter}} \qquad (II.7)$$

mit $K = \Delta^2 b / N_L$ und

Δb	: spezifische Überschußstreulänge $\hat{=}$ Streukontrast
N_L	: Loschmidtsche Zahl
ρ_2	: Massenkonzentration des Gelösten
M	: Molekulargewicht des Gelösten
P(Q)	: Einteilchen-Formfaktor des Polymerknäuels normiert auf P=1 für Q=0 und ρ_2=0
A_2, A_3	: zweiter und dritter osmotischer Virialkoeffizient.

Diese Beziehung wurde ursprünglich für die Lichtstreuung abgeleitet. Sie ist aber auch für die Röntgen- und die Neutronenstreuung gültig, wobei der Unterschied in der Konstanten K, die den charakteristischen Kontrastparameter enthält, besteht.

Die Gleichung II.7 enthält einen intra- und einen intermolekularen Beitrag zum Streuquerschnitt. Der intramolekulare Anteil enthält die vollständige Information über die zeitlich gemittelte Konformation des gelösten Makromoleküls, während der intermolekulare Anteil die Wechselwirkung zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel mit den Virial-Koeffizienten der Reihenentwicklung des osmotischen Druckes beschreibt. Der intramolekulare (konzentrationsunabhängige) Term in Gl. II.7 ist mit dem partiellen, spezifischen, differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma_{sp}/d\Omega$, der das Streuverhalten eines isolierten Teilchens charakterisiert, verknüpft :

$$\frac{d\sigma_{sp}}{d\Omega} = \frac{\Delta^2 b}{N_L} \cdot M \cdot P(Q) = \lim_{\rho_2 \to 0} \left(\frac{\partial^2 \Sigma}{\partial \Omega \, \partial \rho_2} \right) . \qquad \text{(II.8)}$$

Mit der Darstellung von $K \cdot \rho_2/(d\Sigma/d\Omega)$ in Abhängigkeit von der Konzentration ρ_2 und dem Streuvektor Q, die eine simultane Extrapolation auf $\rho_2=0$ und $Q=0$ (Zimm-Auftragung) erlaubt, ist gleichzeitig eine geometrische und eine thermodynamische Analyse des streuenden Systems möglich (18). Für $\rho_2=0$ folgt aus Gl. II.7 der Ausdruck :

$$\lim_{\rho_2 \to 0} \frac{K \cdot \rho_2}{d\Sigma/d\Omega} = \frac{1}{M \cdot P(Q)} = \frac{1}{M} \cdot \left(1 + \frac{\overline{R^2}}{3} Q^2 \pm \ldots\right). \qquad \text{(II.9)}$$

Man erhält somit den Formfaktor P(Q) mit allen Informationen über die Konformation des einzelnen, gelösten Polymermoleküls (vgl. Abschnitt II.3.2.) . Aus der Anfangssteigung der Kurve resultiert das mittlere Quadrat des Trägheitsradius, der ein Maß für die Teilchengröße ist.

Für Q=0 ergibt sich aus Gl. II.7 :

$$\lim_{Q \to 0} \frac{K \cdot \rho_2}{d\Sigma/d\Omega} = \frac{1}{M} \left(1 + 2 \cdot A_2 \cdot M \cdot \rho_2 + \ldots.\right) . \qquad \text{(II.10)}$$

Aus der Anfangsteigung folgt der A_2-Wert und aus dem gemeinsamen Ordinatenabschnitt beider Geraden wird das Molekulargewicht ermittelt.

Bei der Untersuchung synthetischer Polymere werden Präparate mit mehr oder weniger breiter Molekulargewichtsverteilung w(M) verwendet. w(M) kann bei polykondensierten, radikalisch polymerisierten und fraktionierten, engverteilten Proben in guter Näherung durch die Flory-Schulz-Verteilung beschrieben werden (19)

$$w(M) = \frac{1}{\Gamma(k+1)} \cdot \left(\frac{k+1}{M_w}\right)^{k+1} \cdot M^k \cdot \exp\left(-(k+1) \cdot \frac{M}{M_w}\right) \qquad \text{(II.11)}$$

mit $k=1/U$.

U ist die Uneinheitlichkeit : $U=(M_w/M_n)-1$

M_n ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts :

$$M_n = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i} \quad , \qquad \text{(II.12)}$$

M_w ist das Gewichtsmittel :

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i} \quad . \qquad \text{(II.13)}$$

Für $U \neq 0$ werden aus dem Streuexperiment grundsätzlich nur Mittelwerte des Molekulargewichts und des Trägheitsradius erhalten (20) und zwar das Gewichtsmittel M_w sowie das z-Mittel $\langle R^2 \rangle_z$ für den Trägheitsradius :

$$\langle R^2 \rangle_z = \frac{\sum_i R_i^2 M_i^2 n_i}{\sum_i M_i^2 n_i} \quad . \qquad \text{(II.14)}$$

Die Zimm-Auftragung (Gl. II.9 und II.10) eignet sich zur Auswertung der Streuintensität bei Polymer-Proben mit breiter Molekulargewichtsverteilung (U=1). Ganz analog ist bei monodispersen, statistischen Kettenmolekülen die Auftragung von $(K \cdot \rho_2/(d\Sigma/d\Omega))^{0.5} = f(Q,\rho_2)$ gebräuchlich (21). Diese sogenannte Wurzelauftragung basiert auf Überlegungen thermodynamischer Natur von Yamakawa (22) und setzt zwischen dem zweiten und dem dritten Virialkoeffizienten die Beziehung $A_3 = A_2^2 \cdot M/3$ voraus.

Für kollabierte Knäuel (globulare Proteine) kann die Guinier-Auftragung $\ln(K \cdot \rho_2/(d\Sigma/d\Omega))^{-1} = f(Q,\rho_2)$ verwendet werden. Die verschiedenen Möglichkeiten linearisierter Darstellungen der Streuintensität in Abhängigkeit von Konzentration und Streuvektor werden von Kirste und Oberthür diskutiert (18). Die Abbildung II.1 (aus Referenz (18) entnommen) zeigt die Q-Abhängigkeit verschiedener Formfaktoren (Stäbchen, Gauß-Knäuel, Kugel; ausgezogene Kurven) zusammen mit jenen Funktionen (gestrichelt), die in einer Zimm-Auftragung, in einer Wurzelauftragung und in einer Guinier-Auftragung den Winkelzweig ($\rho_2 = 0$) als Gerade approximieren. Man erkennt, daß die Wurzelauftragung bis $R \cdot Q \sim 2$ die geeignete Darstellung bei Gauß-Ketten ist.

Abb. II.1 : Q-Abhängigkeit verschiedener Formfaktoren (Stäbchen, Gauß-Knäuel, Kugel; ausgezogene Kurven) und verschiedener Funktionen, die in der Auswertung zur linearisierten Darstellung des Winkelzweiges verwendet werden (gestrichelte Kurven). h in der Abb. entspricht dem Streuvektor Q (aus Ref. (18)).

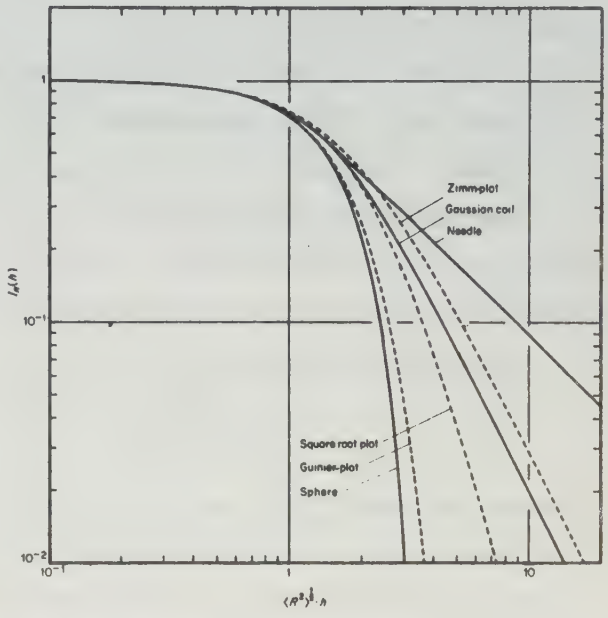


FIG. 2. Structure factors (drawn curves) for a rod (Eqn 4•1), a Gaussian coil (Eqn 33) and a sphere (Eqn 16 in Chapter 2), reduced to the same radius of gyration in a double logarithmic plot, together with the functions (dashed curves), which yield a straight line in a Zimm-plot ($I_n^{-1}(h) = 1 + \langle R^2 \rangle \cdot h^2/3$), in a square root plot ($I_n^{-1/2}(h) = 1 + \langle R^2 \rangle \cdot h^2/6$) and in a Guinier-plot ($\log_e I_n(h) = 1 - \langle R^2 \rangle \cdot h^2/3$).

II.3. Polymerkettenmodelle und Streufunktionen

Auf eine ausführliche Darstellung der verschiedenen Kettenmodelle und Streufunktionen soll hier verzichtet werden. Stattdessen werden nur die wichtigsten Sachverhalte für unverzweigte, lineare Polymere knapp zu-

sammengefaßt und im übrigen auf den Übersichtsartikel von Kirste und Oberthür (18) verwiesen.

II.3.1 Polymerkettenmodelle

Polymere bilden in Lösung und in der Schmelze im allgemeinen statistische Fadenknäuel (eine Ausnahme sind die intramolekular gefalteten, globularen Proteine) (23). Zu unterscheiden sind lang- und kurzreichweitige Wechselwirkungen der Kettensegmente untereinander. Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden einerseits durch Bornsche Abstoßungskräfte der Atome bei Annäherung verschiedener Segmente und andererseits durch anziehende Van der Waals Kräfte zwischen den Segmenten charakterisiert und sind stark vom Lösungsmittel beeinflußt. In athermischen Lösungen werden die anziehenden Kräfte vom Lösungsmittel kompensiert (Effekt des ausgeschlossenen Volumens). Am Theta-Punkt einer Lösung heben sich dagegen die Bornsche Abstoßung und die Van der Waals Wechselwirkung auf ($A_2=0$). Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen wirken auf benachbarte Kettensegmente und haben ihre Ursache in den Bindungskräften und den sterischen Rotationsbehinderungen. Sie werden nur wenig vom Lösungsmittel beeinflußt.

Zunächst werden Kettenmodelle ohne langreichweitige Wechselwirkungen (ungestörte Ketten) betrachtet. Im einfachsten Fall, dem Kuhnschen Irrflugmodell (24), wird die einzelne Kette aus N Vektoren gleicher Länge $|\vec{l}_o|$ mit statistischer Richtungsverteilung zusammengesetzt. Der Fadenendabstand h für eine bestimmte Konformation ist dann

$$\text{(II.15a)} \qquad \vec{h} = \sum_i \vec{l}_i$$

$$\text{(II.15b)} \qquad h^2 = \sum_i l_i^2 + 2 \cdot \sum\sum_{ij} \vec{l}_i \vec{l}_j \quad \text{mit : } l_i^2 = l_j^2 = l^2 \text{ und } \vec{l}_i \vec{l}_j = l^2 \cdot \cos(\vec{l}_i, \vec{l}_j) .$$

Bei Mittelung über alle möglichen Konformationen wird $\overline{\cos(\vec{l}_i, \vec{l}_j)} = 0$ und man erhält für große N :

$$\overline{h^2} = N \cdot l^2 . \qquad \text{(II.16)}$$

Die Bindungslänge $|\vec{l}_o|$ der Irrflugkette ist gleich dem Kuhnschen statistischen Fadenelement b, einer Konstanten der realen Kette, die deren Flexibilität (kurzreichweitige Wechselwirkungen) charakterisiert :

$$h^2 = N \cdot b^2 = L \cdot b \ , \qquad \text{(II.17)}$$

$N \cdot b = L$ ist die Kettenlänge (Contourlänge).

Die Häufigkeitsverteilung des Fadenendabstandes w(h) ist für große Kettenlängen eine Gaußverteilung

$$w(h) = \left(\frac{3}{2\pi \cdot \overline{h^2}}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot h^2 \exp(-3h^2/(2\overline{h^2})) \qquad \text{(II.18)}$$

und die ungestörte Kette wird deshalb auch als Gauß-Knäuel bezeichnet. Das mittlere Quadrat des Trägheitsradius $\overline{R^2}$ ist definiert als Mittel aller Quadrate der Trägheitsradien r_i, die ihrerseits das zweite Moment der räumlichen Massenverteilung sind :

$$\overline{R^2} = \left\langle \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^{N} m_i} \right) \right\rangle \ , \qquad \text{(II.19)}$$

m_i ist die Masse eines der N Massenelemente mit dem Abstand r_i vom Schwerpunkt des Moleküls. Für große N und $L \to \infty$ gilt

$$\overline{R^2} = \frac{N \cdot b^2}{6} = \frac{b \cdot L}{6} = \frac{\overline{h^2}}{6} \ , \qquad \text{(II.20)}$$

oder mit $M_L = M/L$, der Masse pro Länge

$$\overline{R^2} = \frac{b \cdot M}{6 \cdot M_L} = K_{r,o} \cdot M \quad ; \ M : \text{Molekulargewicht,} \qquad \text{(II.21)}$$

wobei $K_{r,o}$ ein charakteristischer Parameter der einzelnen Polymerkette und ein Maß für deren Flexibilität ist (charakteristisches Verhältnis $\overline{R^2}/M$, (25)).

Vom Kuhnschen Modell ausgehend wurden andere Knäuelmodelle entwickelt, mit denen eine verbesserte Beschreibung der Statistik der realen, un-

gestörten Polymerkette möglich ist. Genannt seien das Modell der Valenzwinkelkette von Eyring (26), das Persistenzkettenmodell von Kratky und Porod (27), die Weiterentwicklung des Persistenzkettenmodells von Kirste (28) mit Berücksichtigung der Krümmungspersistenz sowie noch realistischere Näherungen (Beschreibung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen mit den Konformationsenergien der verschiedenen rotationsisomeren Zustände) von Flory (25), Volkenstein (29), Birshtein und Ptitsyn (30). Bei allen Modellen für die ungestörte Kette gilt für hinreichend große Fadenlängen $\overline{h^2} \sim \overline{R^2} \sim M \sim L$ und die Beziehung II.20.

Gestörte Ketten liegen vor, wenn Polymere in einem schlechten ($A_2<0$) oder in einem guten ($A_2>0$) Lösungsmittel gelöst sind. Durch den Einfluß der langreichweitigen Wechselwirkungen unterscheiden sich die Dimensionen der Kette im Vergleich zu dem ungestörten Zustand. Im guten Lösungsmittel überwiegt die intersegmentale Abstoßung und die Ketten sind expandiert. Im schlechten Lösungsmittel führt die intersegmentale Anziehung zu einer Schrumpfung. Aus Viskositäts- und Lichtstreumessungen wurde in einem breiten Molekulargewichtsbereich die experimentelle Beziehung zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht

$$\overline{R^2} = K_{r,\varepsilon} \cdot M^{1+\varepsilon} \qquad \text{(II.22)}$$

im Unterschied zu Gl. II.21 gefunden (31).
Der Parameter ε nähert sich mit wachsendem A_2-Wert dem Grenzwert 0.2 (32). ε ist eine Funktion des Molekulargewichts; für kurze Ketten im guten Lösungsmittel ist $\varepsilon \simeq 0$. Mit zunehmender Kettenlänge wächst ε auf $\varepsilon \simeq 0.2$ an (33).

Zur Beschreibung des Verhaltens im guten Lösungsmittel wurde versucht, die Abstoßung entfernter Kettensegmente mit einem "self-avoiding random walk" im dreidimensionalen Raum zu simulieren. Die Bedingung in diesem Modell ist die Vermeidung von schon besetzten Gitterplätzen. Für die mittleren Quadrate der Abstände zweier besetzter Gitterpositionen r_{ij}

kann man schreiben

$$\overline{r_{ij}^2} = A \cdot |i-j|^{1+\varepsilon} . \qquad \text{(II.23)}$$

$|i - j|$ ist die Anzahl der Schritte zwischen ihnen und A ist eine numerische Konstante. Für den Grenzfall $|i - j| \to \infty$ wird $\varepsilon \simeq 0.2$ erhalten (34). Die intersegmentale Abstandsverteilung in der gestörten Kette wird mit folgender Näherung beschrieben (35)

$$w(r_{ij}) = C \cdot r_{ij}^{s} \cdot \exp(-(r_{ij}/\sigma)^{t}) \qquad \text{(II.24)}$$

mit $C = \dfrac{t}{\sigma^{s+1} \cdot \Gamma((s+1)/t)}$ und $\sigma^2 = \dfrac{\overline{r_{ij}^2} \cdot \Gamma((s+1)/t)}{\Gamma((s+3)/t)}$,

wobei $t=2/(1-\varepsilon)$.

Mit den Parametern $\varepsilon=0$ und $s=t=2$ wird die Gaußsche Abstandsverteilung (ungestörte Kette) erhalten. Für $\varepsilon=0.2$, $t=2.5$ und $s=2.8$ scheint die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten Streufunktionen für expandierte Ketten und den experimentellen Daten vorzuliegen (vgl. Abschnitt II.3.2., (18)).

II.3.2 Streufunktionen

Die Abbildung II.2 zeigt schematisch die Asymptoten der experimentellen Streukurve eines isolierten, flexiblen Polymermoleküls. Im Bereich sehr kleiner Q-Werte wird die Streuung eines punktförmigen Teilchens registriert. Aus der Asymptote 1 wird mit Gl. II.8 das Molekulargewicht M des Polymeren erhalten :

$$M = \frac{(d\sigma_{sp}/d\Omega) \cdot N_L}{\Delta^2 b \cdot P(Q)} \qquad \text{mit } P(Q=0) = 1 . \qquad \text{(II.25)}$$

Der Übergangsbereich zwischen der Asymptote 1 und den Asymptoten 2a,b ist durch die Streuung der molekularen Dimensionen auf der Längenskala des Trägheitsradius einer Kette charakterisiert. Die Asymptoten 2a und

2b sind typisch für das Streuverhalten ungestörter (2a, $d\sigma_{sp}/d\Omega \sim Q^{-2}$) und expandierter Knäuel (2b, $d\sigma_{sp}/d\Omega \sim Q^{-5/3}$). Die zeitlich gemittelte, statistische Abstandsverteilung der Kettensegmente prägt den Verlauf der Streukurve in diesem Teil. In dem Abstandsbereich, der kleiner als das statistische Fadenelement b ist, kann die reale Kette durch ein Stäbchen angenähert werden. Bei großen Q-Werten wird deshalb die charakteristische Stäbchenstreuung mit einer Q^{-1}-Asymptote (3) gefunden.

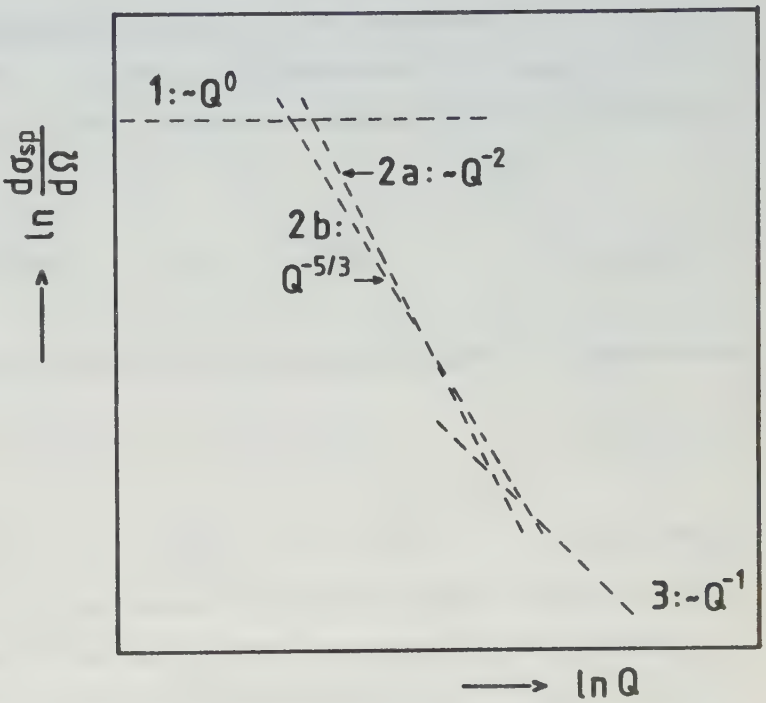


Abb. II.2 :
Schematische Darstellung der Asymptoten der experimentellen Streukurve eines isolierten, flexiblen Makromoleküls. 1:Streuung des punktförmigen Teilchens, 2a,b:Streuung der ungestörten (Gauß) bzw. der expandierten Knäuelkonformation, 3:Streuung der stäbchenförmigen Kettensegmente.

Die lagengemittelte Streufunktion des einzelnen Makromoleküls, der Einteilchen-Formfaktor P(Q) kann nach Debye wie folgt formuliert werden (36) :

$$P(Q) = \frac{1}{N^2} \cdot \Sigma\Sigma_{ij} < \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}} > \qquad \text{(II.26)}$$

N ist die Gesamtzahl der Streuzentren. r_{ij} sind die gegenseitigen Ab-

stände, die mit der Zeit variieren und gemittelt werden müssen. Der Verlauf der Funktion P(Q) hängt von der Raumverteilung der Streuzentren und damit von der Dimension und der Gestalt des streuenden Teilchens ab. Nach Guinier (37) hat die Gestaltabhängigkeit bei hinreichend kleinen Q-Werten keinen Einfluß auf P(Q) und man kann in einer Reihenentwicklung schreiben :

$$\lim_{Q \to 0} P(Q) = 1 - \frac{\overline{R^2} \cdot Q^2}{3} \pm \ldots\ldots . \qquad \text{(II.27)}$$

Bei Kenntnis der Abstandsverteilung $w(r_{ij})$ der Streuzentren ist eine analytische Lösung der Gl. II.26 für den Formfaktor P(Q) möglich. Mit der Annahme einer Gauß-Verteilung folgt nach Debye (38) für ungestörte, monodisperse Ketten :

$$P(Q) = \frac{2 \cdot (e^{-x} + x - 1)}{x^2} \qquad \text{mit} \quad x = \overline{R^2} \cdot Q^2 \ . \qquad \text{(II.28)}$$

Die Gleichung II.28 besitzt für kleine und große Q-Werte die Asymptoten

$$\lim_{Q \to 0} P(Q) = 1 - \frac{\overline{R^2} \cdot Q^2}{3} \pm \ldots\ldots = 1 \sim Q^0 \qquad \text{(II.29a)}$$

$$\lim_{Q \to 0} P(Q) = \frac{2}{\overline{R^2} \cdot Q^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\overline{R^2} \cdot Q^2} \pm \ldots\right) \sim Q^{-2} \qquad \text{(II.29b)}$$

und ist exakt gültig für $N \to \infty$. Unter Theta-Bedingungen werden die Streukurven von Knäuelmolekülen mit großer Genauigkeit durch diese Gleichung beschrieben, wenn für die Contourlänge gilt $L > 250 \cdot b$ und wenn die Uneinheitlichkeit $U < 0.05$ ist (18).

Der Verlauf des Formfaktors P(Q) wird bei polydispersen Polymeren von der Molekulargewichtsverteilung w(M) beeinflußt. Für ungestörte Knäuel verknüpfte Zimm (39) die Gl. II.28 mit einer Schulz-Verteilung (Gl. II.11). Nach Greschner (40) erhält man das Ergebnis

$$P(Q) = \frac{2(1 + U \cdot \xi)^{-1/U} + \xi - 1}{(1 + U) \cdot \xi^2} \qquad \text{(II.30)}$$

mit $\xi = \langle R^2 \rangle_z \cdot Q^2/(1 + 2 \cdot U)$.

Die Abbildung II.3 (aus Referenz (18) entnommen) zeigt den Formfaktor einer ungestörten (Gauß-) Kette bei verschiedenen Uneinheitlichkeiten U. Die Asymptoten für kleine ($\sim Q^0$) und für große Q-Werte ($\sim Q^{-2}$) stimmen mit jenen der Debye-Gleichung (Gl. II.28) überein. Die größten Abweichungen treten im mittleren Q-Bereich, in dem der Trägheitsradius der Kette $\overline{R^2}$ bestimmt wird, auf.

Abb. II.3 :
Q-Abhängigkeit des Formfaktors eines Gauß-Knäuels bei verschiedenen Uneinheitlichkeiten U. h in der Abb. entspricht dem Streuvektor Q (aus Ref. (18)).

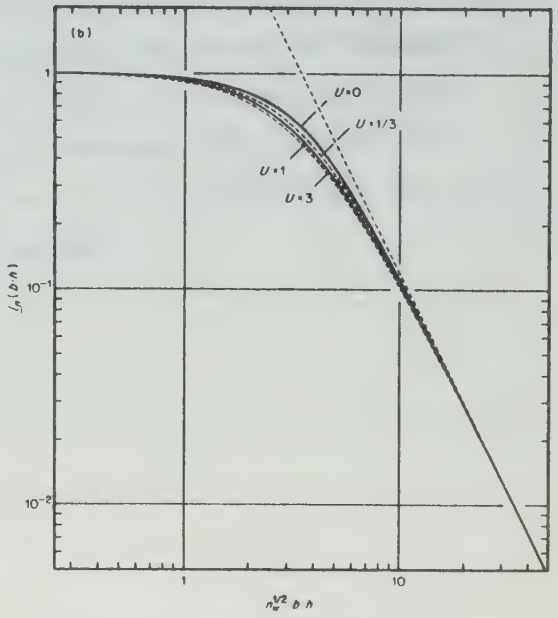


FIG. 7. Structure factors of Gaussian coils. (a) Linear, circular and six branched star-shaped Gaussian coils. (b) Linear Gaussian coils with increasing polydispersity (Schulz distribution) characterized by non-uniformity U. The dashed straight line is the h^{-2}-asymptote which is approached by all curves for $h \to \infty$.

Mit dem Persistenzkettenmodell (Kratky und Porod (27)), das eine realistischere Näherung für die Polymerkette darstellt als das einfache Gauß-Knäuel, kann der kontinuierliche Übergang von der geknäuelten Struktur zur Stäbchenstruktur mit kleiner werdenden Abständen in der Kette beschrieben werden. Der Formfaktor einer solchen Kette sollte für $Q \to 0$ mit der Debye-Gleichung übereinstimmen und für $Q \to \infty$ die Stäbchenstreuung ($\sim Q^{-1}$) wiedergeben. Entsprechende Funktionen wurden von verschiedenen Autoren vorgeschlagen, z.B. von Sharp und Bloomfield (41),

von Yamakawa und Fuji (42), von des Cloiseaux (43) und von Kirste (28). Für hinreichend große Kettenlängen (> 50 statistische Fadenelemente) wird das asymptotische Verhalten der Persistenzkette mit diesen Funktionen in sehr guter Näherung beschrieben.

Die verschiedenen Ansätze zur Berechnung des Formfaktors einer gestörten (expandierten) Kette (McIntyre et al. (44), Mazur et al. (45), Utiyama et al. (46)) basieren auf der Verteilungsfunktion Gl. II.24 für die Quadrate der intersegmentalen Abstände r_{ij} (Gl. II.23). Als ein Ergebnis wird hier lediglich angegeben, daß für große Q die Asymptote des Formfaktors P(Q) $Q^{-5/3}$ proportional ist, wenn die Parameter ε =0.2, s=2.8 und t=2.5 gewählt werden (vgl. Gl. II.24). Die Abbildung II.4 (aus Referenz (18) entnommen) verdeutlicht, daß der Verlauf der Debye-Kurve (Gl. II.28) für R•Q ≦ 3 mit dem Verlauf des Formfaktors der expandierten Kette übereinstimmt.

Abb. II.4 :
Vergleich der Q-Abhängigkeit der Formfaktoren einer ungestörten (Gauß-) Kette (2) und eines expandierten Knäuels (1), normiert auf den gleichen Trägheitsradius. Bei großen Q-Werten ist die Asymptote 1 proportional $Q^{-5/3}$, die Asymptote 2 ist proportional Q^{-2}. Bei kleinen Q-Werten ist der Verlauf beider Kurven identisch. h in der Abb. entspricht dem Streuvektor Q (aus Ref. (18)).

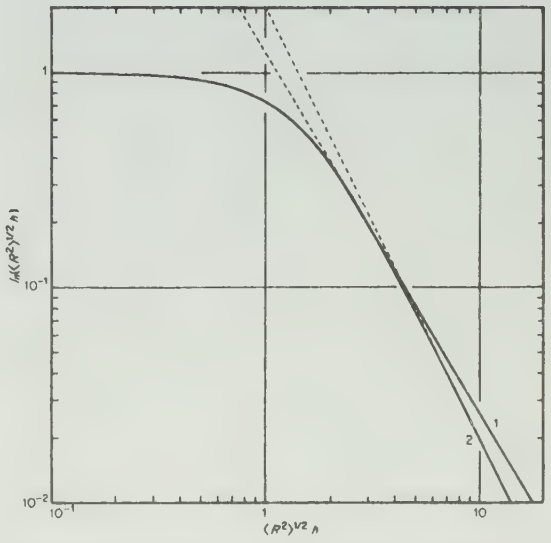


FIG. 14. Comparison of the structure factors (drawn curves) of an expanded coil (1) and a Gaussian coil (2) reduced to the same mean square radius of gyration. The dashed straight lines are the corresponding asymptotes for $h \to \infty$.

III. Polymere im Geschwindigkeitsgradienten

III. Polymere im Geschwindigkeitsgradienten

III.1. Experimentell relevante Geschwindigkeitsgradienten

Im hydrodynamischen Feld können im wesentlichen zwei Typen von Geschwindigkeitsgradienten unterschieden werden, die entweder in reiner oder in kombinierter Form auf fließendes Polymermaterial wirken.

Die Abbildungen III.1 und III.2 zeigen einen transversalen (oder Scher-) Gradienten G_T. Die Geschwindigkeit v_x einer durch ein Rohr strömenden Flüssigkeit ist bei konstantem Durchfluß gleich Null an der Rohrwand und nimmt zum Zentrum des Rohres hin zu. Das parabolische Geschwindigkeitsprofil bewirkt, daß der transversale Geschwindigkeitsgradient nicht konstant ist und linear von Null bis zum Maximalwert in der Rohrmitte ansteigt (Abb. III.1).

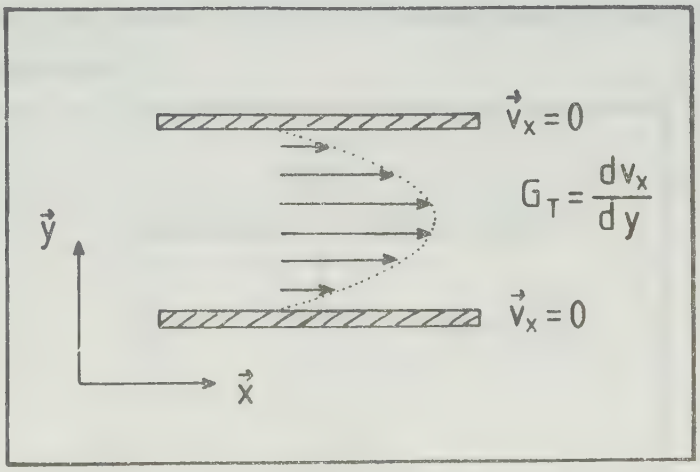


Abb. III.1 : Transversaler (Scher-) Gradient G_T in einer Rohrströmung (Poisseuille-Strömung).

Ein zweiter Typ des transversalen Geschwindigkeitsgradienten liegt vor, wenn sich eine Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Platten befindet und sich eine Platte mit konstanter Relativgeschwindigkeit v_x gegenüber der anderen Platte bewegt. Dies ist der Fall der ebenen Couette-Strömung, für die der Geschwindigkeitsgradient G_T über die Spaltbreite d konstant

ist (Abb. III.2). Näherungsweise gilt dies auch für die Strömung zwischen zwei konzentrischen Zylindern, wenn die Radien gegenüber dem Spalt groß sind (siehe Kapitel IV.3.).

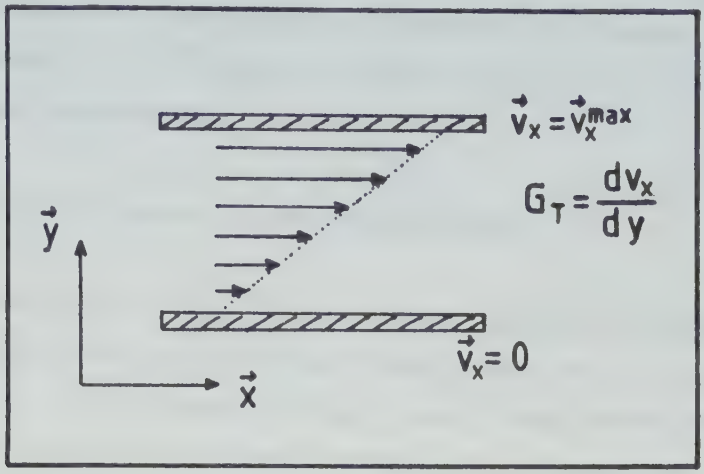


Abb. III.2 : Transversaler (Scher-) Gradient G_T in der Strömung zwischen parallelen Platten (Couette-Strömung).

Die Abbildung III.3 illustriert den longitudinalen (oder Streck-) Gradienten G_L am Beispiel einer durch die Bodenöffnung eines Gefäßes ausfließenden Flüssigkeit.

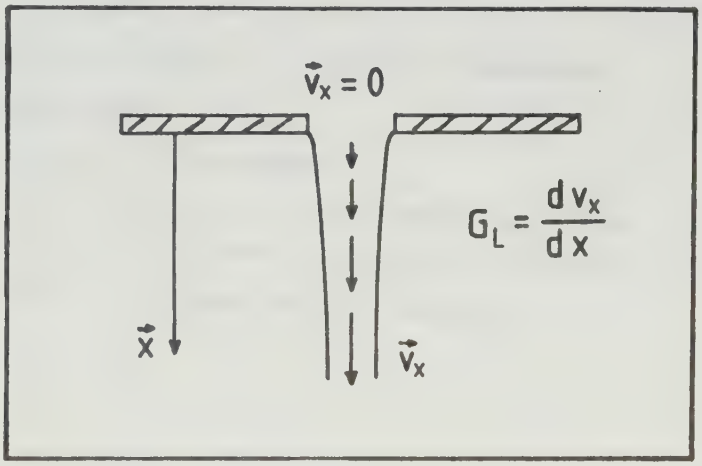


Abb. III.3 : Longitudinaler (Streck-) Gradient G_L in einer ausfließenden Flüssigkeit.

Aufgrund der Gravitationskraft nimmt die Geschwindigkeit der Flüssigkeit mit wachsendem Abstand x von der Austrittsöffnung zu. Der reine Streckgradient G_L in Strömungsrichtung tritt im Zentrum des Strahls auf.

III.2. Theoretische und experimentelle Ansätze

Im folgenden werden einige theoretische und experimentelle Ansätze vorgestellt, die das Verhalten von Polymeren in Geschwindigkeitsgradienten behandeln. Der Überblick bleibt auf flexible Ketten in verdünnten Lösungen beschränkt.

III.2.1. Polymerlösungen im Schergradienten

Im hydrodynamischen Feld wird die Gestalt flexibler Fadenmoleküle von der mittleren Gestalt in ruhender Lösung abweichen. W.Kuhn und H. Kuhn behandelten die Gestaltveränderungen einer frei durchspülten Kette unter Scherbeanspruchung 1943 erstmals quantitativ theoretisch (6). Zur Herleitung einer zweidimensionalen Verteilungsfunktion $\sigma(h,\theta)$ für den Fadenendabstand des Moleküls, das in der x-y-Ebene der in Abb. III.2 gezeigten Strömung liegen soll, wurde das Zusammenwirken von drei Kräften betrachtet. Die mechanische Rückstellkraft

$$\vec{K} = k \cdot T \cdot \frac{3 \cdot \vec{h}}{N \cdot b^2} \qquad \text{(III.1)}$$

mit k : Boltzmann-Konstante, T : absolute Temperatur

$\vec{h}$: Fadenendabstand

b : statistisches Fadenelement

N : Zahl der statistischen Fadenelemente pro Faden

wirkt einer Dehnung oder Stauchung des Fadens entgegen. Auf einen Fadenabschnitt dL wirkt näherungsweise die Zugkraft

$$dF = dL \cdot \frac{3\pi}{2} \cdot \eta_0 \cdot v \ , \qquad \text{(III.2)}$$

wenn sich das Molekül mit der Geschwindigkeit v durch die Lösung der Viskosität η_0 bewegt. Die Beweglichkeit des Fadens wird ausgedrückt durch die Diffusionskonstante

$$D = \mu \cdot kT \quad ; \quad \mu = \frac{v}{F} \ . \qquad \text{(III.3)}$$

Aus der Kräftebilanz erhielten Kuhn und Kuhn die folgende Verteilungsfunktion für den Fadenendabstand der Länge h im Winkel θ zur Strömungsgeschwindigkeit :

$$\sigma(h,\theta) = \frac{C}{\pi \cdot \overline{h^2_o}} \cdot \frac{1}{(1+(\alpha\overline{h^2_o})^2)^{0.5}} \cdot \exp\left(\frac{-h^2}{\overline{h^2_o}} \left(1 - \alpha\overline{h^2_o} \cdot \frac{\sin 2\theta + \alpha\overline{h^2_o}\cos 2\theta}{1+(\alpha\overline{h^2_o})^2}\right)\right) \qquad \text{(III.4)}$$

C:Anzahl der Teilchen pro cm^3, $\alpha = \frac{3\pi \cdot G \cdot \eta_0 \cdot L}{2 \cdot kT}$, G:Schergefälle.

In einer darauffolgenden Arbeit wurde der Einfluß der inneren Viskosität der Polymerkette berücksichtigt (47). Die Beschränkung der freien Drehbarkeit der Kettensegmente (aufgrund sterischer Rotationsbehinderungen) bewirkt, daß die Deformation einer Kette mit endlicher innerer Viskosität im hydrodynamischen Feld geringer ist, als die eines ideal flexiblen Fadens. Der Widerstand gegen die Deformation ist dabei umgekehrt proportional zur Kettenlänge. Die Orientierung der Moleküle ist mit zunehmender Steifheit gegenüber der Dehnung bevorzugt. Als Folge davon nimmt z.B. die spezifische Viskosität wenig flexibler Teilchen mit wachsendem Schergefälle ab (Effekt der Strukturviskosität (48)).

Durch Strömungsdoppelbrechungsuntersuchungen wurde die Deformation flexibler Polymere im transversalen Geschwindigkeitsgradienten nachgewiesen (49). Die am häufigsten benutzte Scheranordnung besteht aus zwei konzentrischen, ineinandersitzenden Zylindern (Couette-Anordnung), wobei sich einer der beiden Zylinder mit konstanter Geschwindigkeit dreht. Die verdünnte Polymerlösung im Spalt zwischen beiden Zylindern ist in guter Näherung einem konstanten Schergradienten ausgesetzt. Polarisiertes Licht durchquert die Lösung parallel zur Rotationsachse. Der Ausrichtungswinkel χ zwischen der langen Achse der deformierten Kette und der Richtung des Schergradienten entspricht dem gemessenen Auslöschwinkel. Dessen Gradientenabhängigkeit ist mit dieser Methode genau zu bestimmen; die beobachtete Veränderung der Doppelbrechung einer Lösung flexibler Kettenmoleküle ist jedoch gering. Als Maß für die mittlere Deformation resultiert aus diesen Untersuchungen das Verhältnis der Fadenendabstände $(\overline{h^2}/\overline{h^2_0})-1$ (50).

Der Einfluß der inneren Viskosität des Knäuels auf das Deformationsverhalten und die daraus folgenden Konsequenzen für Doppelbrechungs- und

Viskositätsmessungen wurden theoretisch auf der Grundlage unterschiedlicher Kettenmodelle behandelt (51, 52). Durch den Vergleich mit den experimentellen Daten konnte so z.B. der Koeffizient der inneren Viskosität Ψ von Polystyrol bestimmt werden. Aus der Größe dieses Wertes, der ein Maß für den Widerstand in der Kette gegen die deformierenden Einflüße des hydrodynamischen Feldes ist, geht hervor, daß Polystyrol in bezug auf dynamische Prozesse steifer ist als bisher angenommen wurde.

Durch Lichtstreuexperimente werden molekulare Dimensionen voraussetzungsfrei erhalten. Theoretische Arbeiten von Peterlin (53, 54, 55) befaßten sich mit der Lichtstreuung ideal flexibler Polymere in verdünnten, laminar strömenden Lösungen. Aus der Theorie folgt, daß die intersegmentale Abstandsverteilung im Schergradienten ellipsoidförmige Symmetrie besitzt, wobei das Achsenverhältnis der deformierten Kette mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle zunimmt. Die Scherdeformation von hochmolekularem Polyisobutylen in Decalin wurde mit einem Lichtstreuexperiment (Couette-Strömung) erstmals 1969 von Cottrell (8) nachgewiesen. Die Streckung des Moleküls in hydrodynamischen Feld konnte aus der beobachteten Veränderung des Trägheitsradius direkt abgeleitet werden. Die Resultate bestätigten außerdem den Einfluß der inneren Viskosität; die Dehnung der Polyisobutylenkette ist im gesamten gemessenen Gradientenbereich geringer als die eines theoretischen, unendlich flexiblen Knäuels unter gleichen Bedingungen. Von Cerf (56) wurde die Gradientenabhängigkeit des Deformationsverhältnisses $(\overline{h^2}/\overline{h_0^2})-1$, unter Berücksichtigung der eingeschränkten Kettenflexibilität, für das Modell der frei durchspülten (Zimm, (57)) und das der undurchspülten Kette (Rouse, (58)) theoretisch berechnet. Als charakteristischer Steifheitsparameter des Moleküls geht der Koeffizient der inneren Viskosität in diese quantitative Behandlung ein. Rein qualitativ konnten die experimentellen Beobachtungen von Cottrell bestätigt werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Cottrell wurden in einer Röntgenstreuuntersuchung von Tjakraatmadja (59) an gescherten, verdünnten Polystyrol/ Cyclohexan-Lösungen isotrope Streudiagramme bei einer Er-

höhung der Nullwinkelstreuintensität mit zunehmendem Schergradienten erhalten. Die Messungen erfolgten ebenfalls in einer Scherapparatur mit innerem, rotierendem Zylinder; im Unterschied zur Cottrellschen Anordnung durchquerte der Röntgenstrahl die Lösung jedoch parallel zur Rotationsachse. Eine Knäueldeformation wurde von den Autoren ausgeschlossen. Der Anstieg der Nullwinkelstreuintensität wurde mit der Zusammenlagerung von Polymermolekülen bei der Scherung (Clusterbildung) erklärt.

III.2.2. Polymerlösungen im Streckgradienten

Das Verhalten einer Polymerkette in verdünnter Lösung, die sehr hohen Streckgradienten G_L ausgesetzt ist, wurde von de Gennes 1974 (60) theoretisch behandelt. Ein ausgeprägter Konformationsübergang von der geknäuelten zur gestreckten Struktur ist (im Gegensatz zu der kontinuierlichen Deformation im Schergradienten) unter der Bedingung $G\tau \geq 1$ zu erwarten, wobei τ die längste Mode der intramolekularen Relaxationszeit ist. Diese, auf einer linearen Störungstheorie basierende Vorstellung (vgl. Peterlin (61)), wurde von de Gennes erweitert, indem die Sättigung der molekularen Streckung (die Rückstellkraft, die auf eine Aufrechterhaltung der geknäuelten Struktur hin wirkt, wird unendlich bei vollständiger Streckung) und die Abnahme der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen den Monomereinheiten der Kette bei Dehnung berücksichtigt wurden.

Mit der Methode der Strömungsdoppelbrechung konnte die vollständige Streckung von flexiblen Polymeren im Streckgradienten experimentell bestätigt werden. Eine entsprechende Strömung kann z.B. in einer T-förmigen Geometrie erzeugt werden, wie es die Abbildung III.4. schematisch verdeutlicht (aus Referenz (60) entnommen). Ein polarisierter Lichtstrahl durchquert die durch den mittleren Kanal einströmende Lösung senkrecht zur Strömungsgeschwindigkeit an der Stelle, an der die Strömung sich zu beiden Austrittsöffnungen hin aufzweigt.

Andere experimentelle Anordnungen erzeugen einen Streckgradienten, indem die Lösung durch zwei Rohre gepumpt wird, deren Austrittsöffnungen sich in geringem Abstand gegenüberliegen. Eine weitere Möglichkeit ist das System rotierender Walzen.

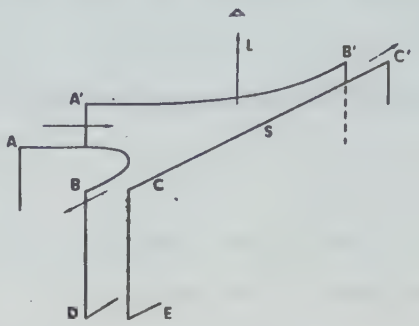


FIG. 9. Tentative geometry for the study of flow birefringence in high longitudinal gradients. A vertical light beam *L* probes the vicinity of the stagnation point *S*. The dimensions *AA'*, *BC*, etc., must be small (of order 0.1 mm). The vertical dimensions (*BD*, etc.) must be somewhat larger to ensure that the velocity gradients are mainly in the horizontal plane. To maintain Reynolds numbers which are not too large, the viscosity of the solvent should be at least of order 1 P.

Abb. III.4 :
Beispiel für eine experimentelle Geometrie zur Erzeugung eines Streckgradienten G_L (aus Ref. (60)).

Als Beispiel werden hier die Untersuchungen von Fuller und Leal (62) angeführt. Sie erzeugten eine zweidimensionale Dehnströmung mit einer Vier-Walzen-Apparatur und untersuchten die Doppelbrechung von hochmolekularem Polystyrol in verdünnten Lösungen. Bei hohen Streckgradienten strebt die gemessene Doppelbrechung gegen einen Sättigungswert. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den Voraussagen der Theorie des einfachen Hantelmodells, unter Einschluß eines nichtlinearen Federgesetzes, einer hydrodynamischen Reibung und der inneren Viskosität der Kette gut überein. Daraus wird die nahezu vollständige Streckung der Polymerkette abgeleitet.

Zu dem gleichen Ergebnis führten die Untersuchungen von Keller (63). Mit dem System der gegeneinandergerichteten Rohrströmung (mit dem sehr hohe Streckgradienten erreicht werden können) wurde ein scharf ausgeprägter Anstieg der Doppelbrechung bei zunehmendem Streckgradienten in verdünnten Polystyrollösungen ($M \sim 10^6$ g/mol) beobachtet. Aus dem kritischen Wert für den Streckgradienten, bei dem die abrupte Veränderung der Doppelbrechung beobachtet wurde, konnte mit $\tau = 1/G$ eine Relaxationszeit abgeleitet werden, die gut mit der Zimm-Relaxationszeit des Modells der undurchspülten Kette übereinzustimmen scheint. Die

beobachtete Molekulargewichtsabhängigkeit der Relaxationszeit ($\tau \sim M^{1.5}$) bestätigte dies. In diesem Zusammenhang wird auf den kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Keller et al. hingewiesen (64).

III.2.3. Zur Beurteilung verschiedener, bisher angewandter Untersuchungsmethoden

Mit den vorgestellten Untersuchungsmethoden können zwar wichtige Informationen über das Verhalten flexibler Polymerketten im Geschwindigkeitsgradienten gewonnen werden, wie z.B.

im Schergradienten :
- der Nachweis der zunehmenden Deformation der flexiblen Kette,
- die Bestimmung der Gradientenabhängigkeit des Ausrichtungswinkels der langen Achse des deformierten Knäuels,
- die Abschätzung der Kettenflexibilität, die durch die innere Viskosität der Kette beeinflußt wird (Strömungsdoppelbrechung, Lichtstreuung).

im Streckgradienten :
- der Nachweis des Übergangs von der geknäuelten zur gestreckten Struktur (Strömungsdoppelbrechung).

Durch inhärente Nachteile ist die Aussagekraft dieser Experimente in bezug auf ein vollständiges Bild der Konformationsveränderungen dennoch beschränkt. So erhält man aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen grundsätzlich nur eine integrierte Information über die Orientierung der Kettensegmente im Strömungsfeld (49, 65). Bei Untersuchungen im Streckgradienten treten experimentelle Probleme bei der Erzeugung reiner Dehnströmungen auf (66). Experimentell leichter zugänglich sind laminare Scherströmungen mit einem konstanten, transversalen Geschwindigkeitsgradienten (Couette-Strömung). Aus der Messung des Auslöschwinkels χ und der Doppelbrechung im Schergradienten folgt das Verhältnis der Fadenendabstände $(\overline{h^2}/\overline{h_0^2})-1$ der Kette in ruhender und in gescherter Lösung als Maß für die mittlere Kettendeformation. Absolute Werte für die molekularen Dimensionen können jedoch nicht bestimmt werden (67). Ebensowenig ist eine Aussage über die Veränderung der statistischen Knäuelkonformation möglich.

Detailliertere Aussagen liefern Streumethoden, mit denen molekulare Dimensionen direkt erfaßt werden. Die Lichtstreuung hat jedoch den Nachteil, auf die Untersuchung sehr großer Molekulargewichte beschränkt zu sein. Wegen der großen Wellenlänge wird nur die Gesamtkonformation der Kette (Trägheitsradius) bestimmt. Ein "Hineinsehen" in das Knäuel ist nicht möglich, d.h. der Einfluß des Schergradienten auf die Konformation im Bereich der Kettensegmentlängen kann nicht beobachtet werden. Scheranordnungen für die Lichtstreuung sind außerdem im Hinblick auf Kontrast zwischen Probe und Probenbehältermaterial beschränkt.

Die Kleinwinkelstreuung mit Röntgen- oder Neutronenstrahlen bietet im Gegensatz dazu den Vorteil der kleineren Wellenlänge. Die Streuintensität wird in einem engen Winkelbereich um den Primärstrahl registriert und die Konstruktion einer geeigneten Scherapparatur (rotierende Zylinder) wird wesentlich vereinfacht. Darüberhinaus können kleinere Molekulargewichte verwendet werden. Die Untersuchung der experimentellen Streukurve ist in einem weiten Q-Bereich möglich und es wird der Übergang von der Streuung der gesamten Kette bis zur Streuung der flexiblen Segmente erfaßt.

Untersuchungen mit Röntgenstrahlen können wegen der Absorption allerdings nur an dünnen Proben mit kurzer Strahl-Weglänge in der Probe durchgeführt werden. Aus dem gleichen Grund muß das Probenfenstermaterial aus Elementen mit niedrigem Atomgewicht aufgebaut sein (z.B. dünne Glimmerfolien). Die zitierte Röntgenstreuuntersuchung (59) an gescherten Polystyrollösungen hat den Nachteil, daß (bei der gegebenen Schergeometrie) die Probe in dem Strahldurchgangsvolumen keinem konstanten Schergradienten ausgesetzt ist (Durchstrahlung parallel zur Rotationsachse). Außerdem können in einer Scherapparatur, deren innerer Zylinder rotiert (Searle-Anordnung), Taylor-Instabilitäten der Strömung auftreten.

Mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung an verdünnten Polymerlösungen im konstanten Schergradienten werden die diskutierten Unzulänglichkeiten demgegenüber vermieden.

IV. Die Scherapparatur

IV. Die Scherapparatur

Die Scherapparatur wurde für den Einsatz an den Kleinwinkelstreukameras D11 und D17 am Höchstflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble entworfen. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Instrumente wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen (12). Stellvertretend erläutert die Abbildung IV.1 die wichtigsten Aspekte von D11 und D17.

Die Konstruktion der Scherapparatur erfolgte in Zusammenarbeit mit der Werkstatt des Instituts für physikalische Chemie, Mainz. Dort wurden alle mechanischen Arbeiten ausgeführt. Das folgende Kapitel beschreibt die wesentlichen Bauelemente der gesamten Anordnung und den Einsatzbereich der Apparatur.

IV.1. Die Rotationsküvetten

Das Küvettensystem ist in Abbildung IV.2 schematisch dargestellt. Die Anordnung entspricht dem Aufbau des Couette-Rotationsviskosimeters, einem erstmals von M. Couette im Jahre 1890 beschriebenen Gerät für Viskositätsmessungen (11). Sie besteht aus zwei konzentrischen Glaszylindern, wobei der äußere Zylinder, der Rotor, um den inneren, festsitzenden Zylinder, den Stator, rotieren kann. Im ringförmigen Spalt zwischen beiden Zylindern befindet sich die zu untersuchende Lösung, die bei Rotation des Systems einem in guter Näherung konstanten Schergradienten ausgesetzt ist (siehe Abschnitt IV.3).

IV.1.1. Material und Aufbau :

Die Rotationsküvetten bestehen aus Quarzglas SUPRASIL (Heraeus Quarzschmelze, Hanau); sie sind eine Spezialanfertigung der Firma Hellma, Müllheim, Baden. Quarz hat sich bei Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten als Probenbehältermaterial bewährt, da es für thermische und kalte Neutronen durchlässig ist und nur eine geringe Kleinwinkelunter-

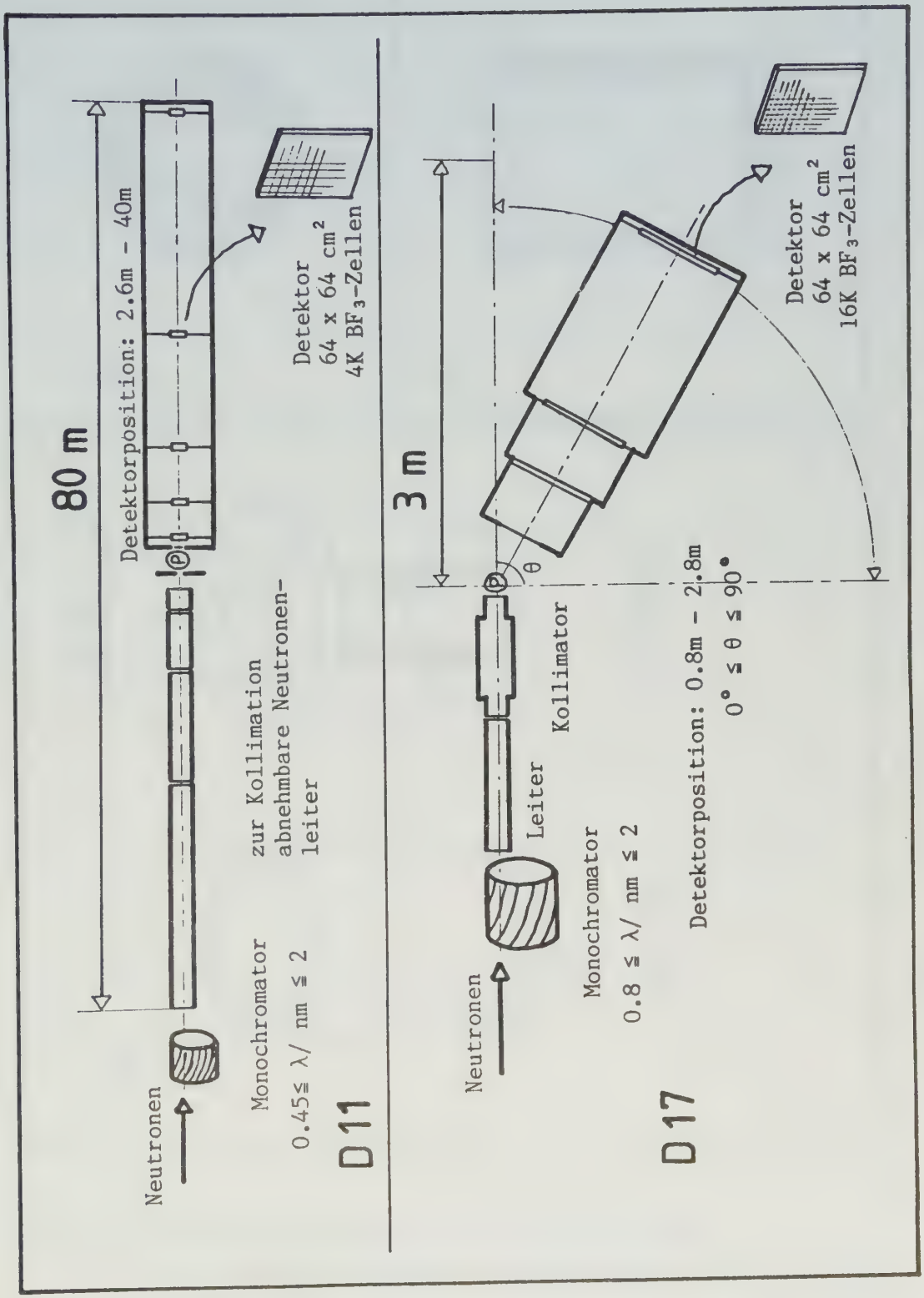


Abb. IV.1 : Schematische Darstellung der NKWS-Kameras D11 und D17 des Institutes Laue-Langevin (12).

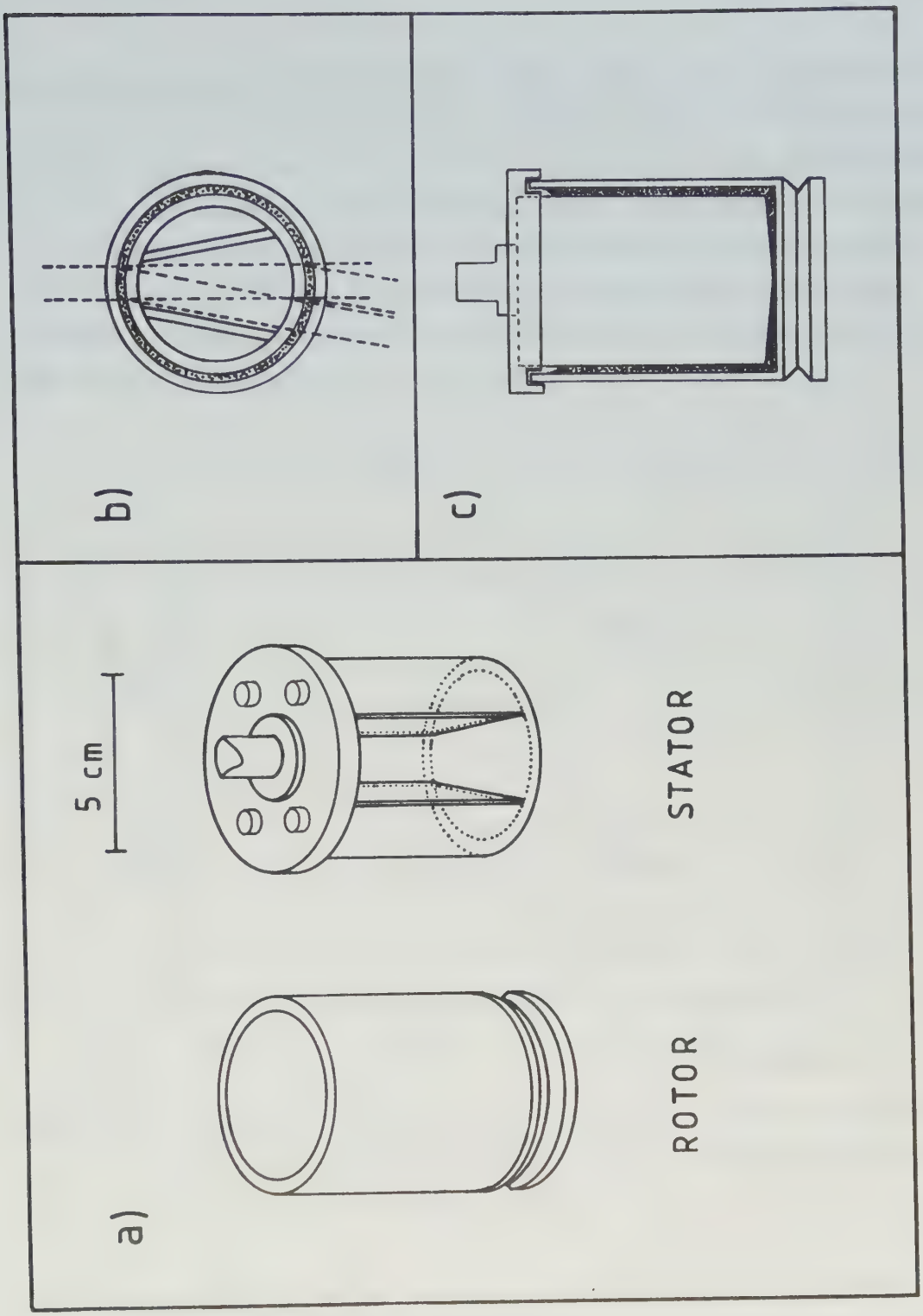


Abb. IV.2 : Standard-Ausführung der Rotationsküvetten.

a. Rotor und thermostatisierbarer Stator aus Quarzglas.

b. Schnitt durch die Anordnung bei ineinandersitzenden Zylindern. Der Neutronenstrahl durchquert das Küvettensystem senkrecht zur Rotationsachse.

c. Schnitt parallel zur Rotationsachse.

grundstreuung zeigt. Normales Glas dagegen würde, wegen des Bor-Gehaltes, Neutronen stark absorbieren. SUPRASIL besitzt eine ausgezeichnete optische Qualität; in der Tabelle IV.1 sind einige physikalische Eigenschaften dieses Glases zusammengestellt. Die Abbildung IV.3 zeigt den Raumschwächungskoeffizienten Σ von Quarzglas und die Transmission $T=\exp(-\Sigma D)$ für die Dicke D=1 cm in Abhängigkeit von der Neutronenwellenlänge nach Messungen von Oberthür (68). Die Durchlässigkeit für Neutronen ist >80 % im Bereich $0.45 \leq \lambda/\mathrm{nm} \leq 1.40$.

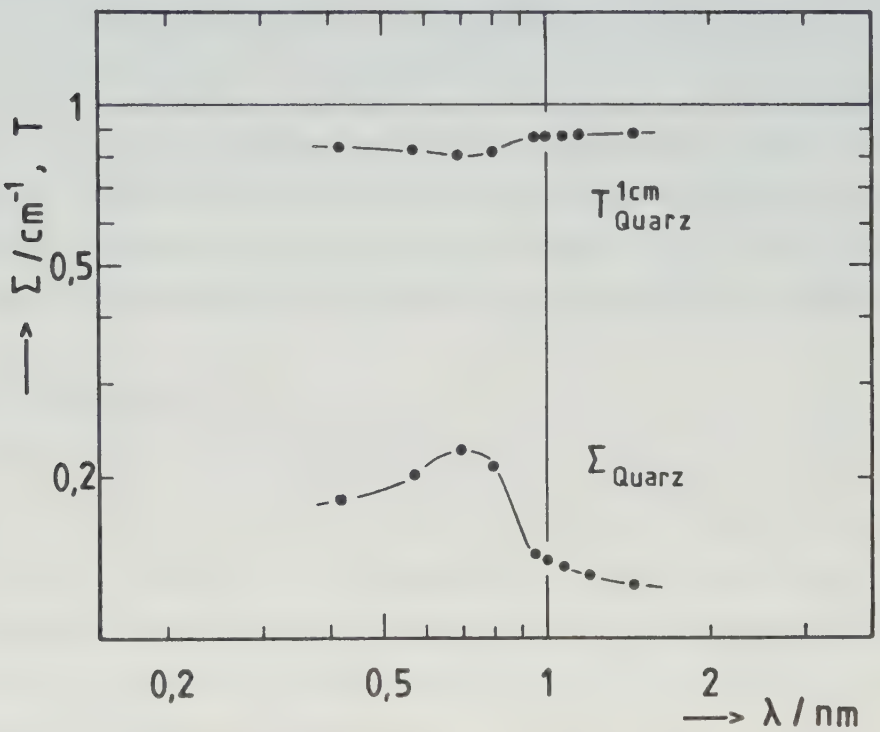


Abb. IV.3 : Raumschwächungskoeffizient Σ und Transmission $T=\exp(-\Sigma \cdot D)$ (für die Dicke D=1cm) von Quarzglas in Abhängigkeit von der Neutronenwellenlänge λ (68).

Die Voraussetzung für einen konstanten Schergradienten im gesamten Spaltvolumen sind Zylinder, deren Radien über die Länge konstant sind (Innenradius des Rotors und Außenradius des Stators). Um die geforderte Präzision zu erreichen, wurden die Glaskörper zunächst als Hohlzylinder aus je einem Block Quarzgut herausgearbeitet. Im Stator sind

zu beiden Seiten des Strahlweges zwei Kammern abgetrennt (siehe Abb. IV.2), die an einen Umwälzthermostaten angeschlossen werden und die Thermostatisierung des Spaltes von innen her gestatten (siehe Abschn. IV.1.4.). Zum Einfügen der Trennwände zwischen Kühlkammern und Strahldurchgangsvolumen im Stator wurde dieser Zylinder parallel zur Achse in drei Segmente zersägt, dann zusammen mit den dazwischengefügten Trennwänden wieder direktverschmolzen (Planschliff der Kontaktflächen und Erhitzen) und schließlich rund gearbeitet. (Eine Vorversion des Stators mit eingeklebten Glasplatten erwies sich als ungeeignet, da der Klebstoff im Kontakt mit Wasser langsam aufquoll und dies zu Spannungen im Glas führte, die den Zylinder schließlich platzen ließen). Durch Direktverschmelzen wurden auch die Boden- und Deckelplatten aufgebracht. Die Rotationsküvetten wurden abschließend poliert. Zur Vermeidung von Stirnflächenwirbeln im Bereich der Bodenkante des Stators ist dessen Bodenplatte konisch geformt (siehe Abb. IV.2.c). Damit ist das lineare Schergefälle im Meßspalt gleich dem im Bodenspalt (98).

IV.1.2. Abmessungen :

Die Wandstärke der Zylinder beträgt 2.5 mm. Der Innendurchmesser des Rotors und der Außendurchmesser des Stators ist auf $\pm 2\mu m$ präzise gearbeitet. Der Innenradius des Rotors beträgt $r_a \simeq 24$ mm (die genauen Werte sind in Tabelle IV.1 angegeben). Der Stator existiert in zwei Versionen mit unterschiedlichem Außenradius $r_i \simeq 23$ mm und $r_i \simeq 23.5$ mm. Die Breite des zylindrischen Spaltes kann also durch entsprechende Kombination von Rotor und Stator zu d = 1.0 mm oder d = 0.5 mm gewählt werden. Mit der gegebenen Präzision der Durchmesser variiert die Spaltbreite d um maximal ± 1 % über die Zylinderhöhe. Die Höhe des Spaltes ist 60 mm und bei einer typischen Füllhöhe von h = 50 mm beträgt das Probenvolumen demnach $V \simeq 7$ cm^3 (d = 1.0 mm) oder $V \simeq 4.5$ cm^3 (d = 0.5 mm).

IV.1.3. Abschluß des Spaltes :

Auf jedem Stator sitzt eine abnehmbare, paßgerecht gearbeitete Manschette aus dem deformationsbeständigen Kunststoff Kel F (Dupont).

Befinden sich die beiden Zylinder in der Meßposition, so greift der Deckel, wie der in Abbildung IV.2.c gezeigte Schnitt es andeutet, einerseits in den oberen Teil des Spaltes und andererseits von außen um den Rotor, so daß dieser frei rotieren kann. Das System ist damit zwar nicht luftdicht abgeschlossen, doch verhindert diese Anordnung wenigstens teilweise die Lösungsmittelverdunstung aus dem Spalt und das Eindringen von Staub.

IV.1.4. Temperaturbestimmung :

Über die im Stator abgetrennten Kammern, die an einen Thermostaten angeschlossen werden, ist das Küvettensystem im Bereich $5 \leq T/°C \leq 80$ von innen her temperierbar. Im mittleren vom Neutronenstrahl durchquerten Teil des Stators sind im Bereich der Bodenkante zwei Pt-100 Standard-Meßwiderstände (GR/GW 2105, DIN 43760, Degussa, Hanau) von innen an der Zylinderwand festgeklebt. Bei 0 ° C beträgt der Widerstand exakt 100 Ω, ein hindurchfließender Strom verändert sich proportional zur Temperatur. Die zugehörigen Kabel werden in einer Einkerbung der Kühlkammertrennwand zum Deckel des Stators nach außen geführt und sind mit einem Steuer-/Anzeigegerät TNU (Firma AOIP, Paris) verbunden. Die Temperatur der Flüssigkeit im Spalt wird somit durch die Wand des Innenzylinders registriert; dies ist bei dieser Konstruktion die einzige Möglichkeit der Temperaturmessung. Der Spalt selbst ist zu eng, um einen Temperaturfühler einzuführen. Dieser würde außerdem die laminare Strömung stören.

Im stationären Zustand wird sich zwischen dem Spalt, dem Temperaturfühler und dem Thermostatisierkreislauf ein Temperaturgefälle einstellen (siehe Abschnitt IV.4.c) und die angezeigte Temperatur T_m wird nicht identisch sein mit der Temperatur der Lösung T_i. Zur Eichung der Temperaturanzeige T_m der Pt-100-Widerstände wurde der Stator in einen Thermostaten gehängt. In Abhängigkeit von der Badtemperatur (Simulation der Temperatur T_i im Spalt) wurde, nachdem sich ein konstanter Wert eingestellt hatte, die Anzeige T_m abgelesen. Die Messung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturgefällen zwischen dem

Bad (T_i) und dem an einen zweiten Thermostaten angeschlossenen Kühlkreislauf (T_K). Ist die Badtemperatur T_i gleich der Temperatur des Kühlkreislaufs T_K, ergibt die Messung der im Stator angezeigten Temperatur T_m: $T_m + 1.7\ K = T_i = T_K$. Bei der Auftragung von T_i als Funktion von T_m (Abb. IV.4) erhält man für die verschiedenen Temperaturen T_K eine Schar von Geraden mit gleicher Steigung. Mit der mittleren Steigung der Geraden a=1.25 kann man somit die Temperatur T_i im Spalt bei der Anzeige T_m und bei einer gegebenen Temperatur T_K des Kühlwasserkreislaufes nach Abbildung IV.4 empirisch bestimmen :

$$T_i = 1.25 \cdot (T_m - T_K + 1.7\ K) + T_K \qquad \text{(IV.1)}$$

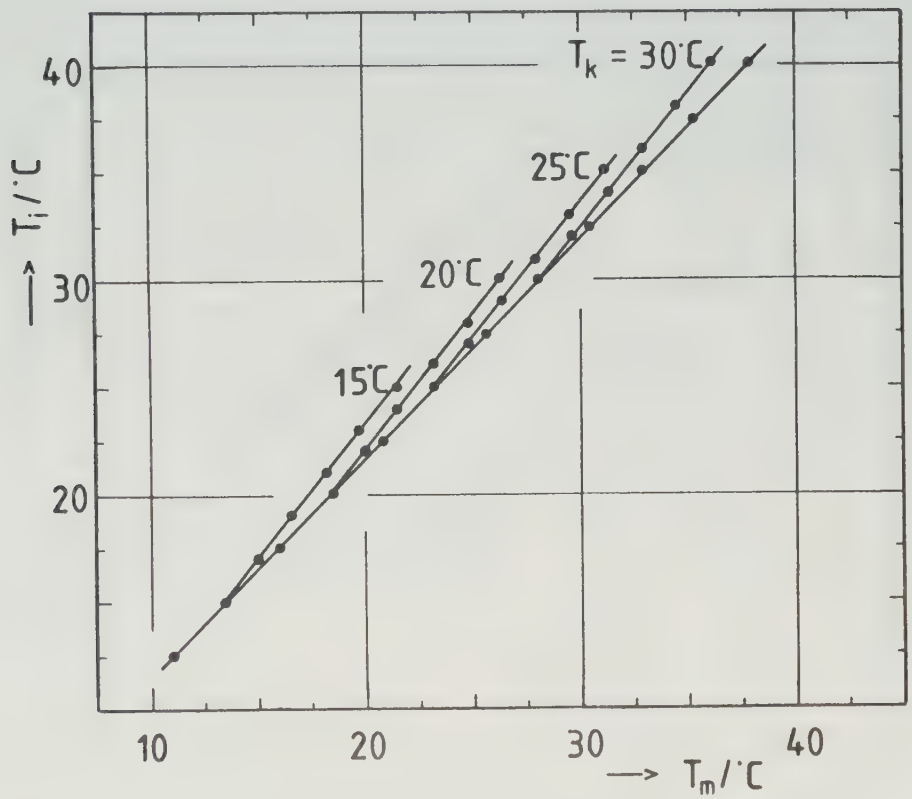


Abb. IV.4 : Temperatur im Spalt T_i in Abhängigkeit von der angezeigten Temperatur T_m bei verschiedenen Temperaturen des Kühlwasserkreislaufs T_K.

Der Fehler in der Temperaturbestimmung wird auf $\Delta T = \pm 0.5$ K geschätzt.

IV.1.5. Probendicke und Streuintensität :

Der Neutronenstrahl von maximal 1.65 cm^2 Querschnittsfläche durchquert das Küvettensystem senkrecht zur Rotationsachse beider Zylinder (siehe Abb.IV.2.b). Der Strahl trifft also zweimal auf das Probenvolumen. Bei den untersuchten Polymerlösungen ist erstens die Annahme gerechtfertigt, daß keine Mehrfachstreuung auftritt. Zweitens ist der Abstand Probe-Detektor ($L \geq 2.60$ m) gegenüber dem Spaltdurchmesser am Gerät D 11 und D 17 groß. Daraus folgt, daß die hier gemessene Kleinwinkelstreuung in guter Näherung gleich derjenigen einer Probe mit der Dicke D=2d ist (d = Spaltbreite). Die im Streuexperiment gemessene Intensität ist proportional der Größe $2 \cdot d \cdot T$ (siehe Kapitel VI.).

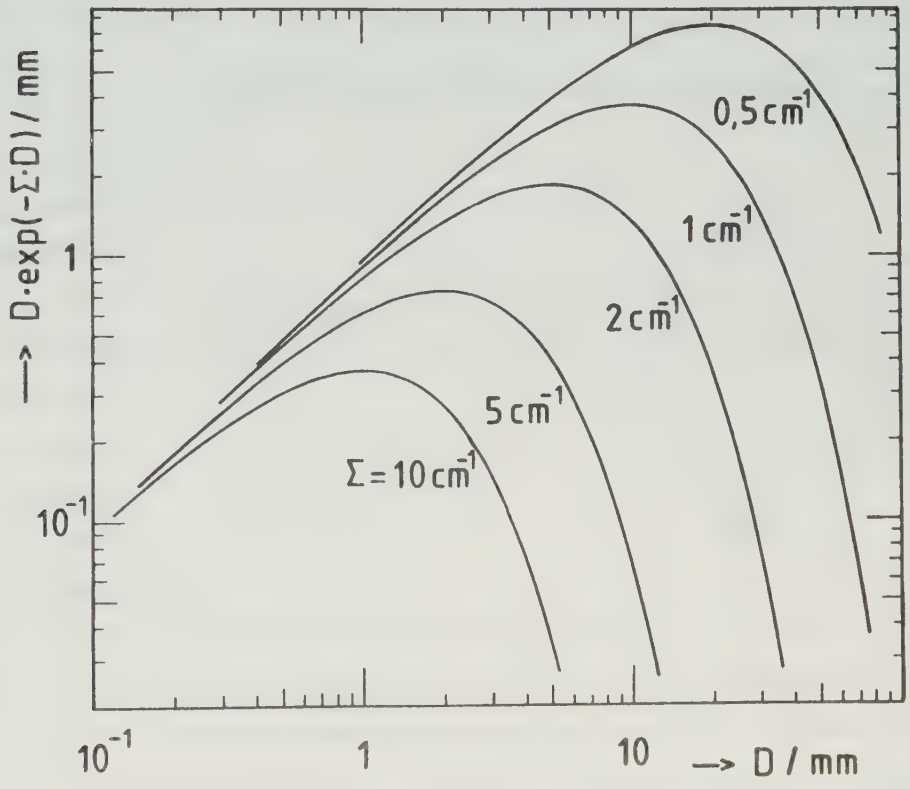


Abb. IV.5 : Abhängigkeit der Größe $D \cdot T$ von der Probendicke D bei verschiedenen Werten für Σ (vgl. Gl. VI.1). $D = 2 \cdot d$: Probendicke, d: Spaltbreite der Rotationsküvetten, $T = \exp(-\Sigma \cdot D)$: Transmission, Σ : Raumschwächungskoeffizient der Probe.

T ist die Transmission der Probe, $T=\exp(-\Sigma \cdot 2d)$, Σ ist der Raumschwächungskoeffizient der Probe. Abbildung IV.5 zeigt die Abhängigkeit von $2 \cdot d \cdot T$ als Funktion der Probendicke $2 \cdot d$ für verschiedene Raumschwächungskoeffizienten Σ als Parameter. Bei den Polymerlösungen dieser Untersuchung gilt : $\Sigma \simeq 6\ cm^{-1}$. Man erkennt aus der Abbildung IV.5, daß für Σ -Werte in diesem Bereich die Probendicke $2 \cdot d$ des Küvettensystems (2d=2 mm oder 1 mm) optimal ist, das heißt $2 \cdot d \cdot T$ liegt im Bereich des Maximums.

IV.1.6. Bereich des Impulsübertrags Q :
Der Bereich des Impulsübertrags $Q=(4\pi/\lambda) \cdot \sin\theta/2$ im reziproken Raum wird begrenzt durch den Öffnungswinkel der Kühlkammern im Stator, die verfügbare Neutronenwellenlänge und den verfügbaren Abstand Probe-Detektor.

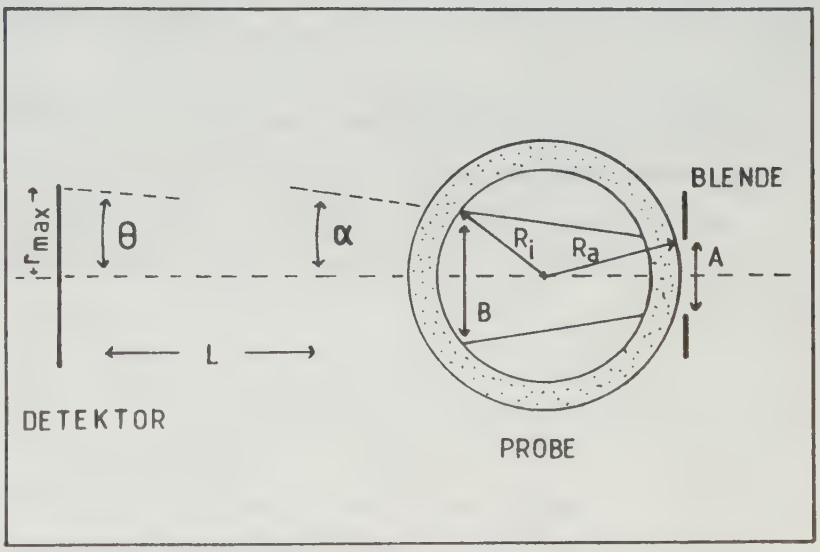


Abb. IV.6 : Schematische Darstellung der Probenbehältergeometrie (Zeichnung nicht maßstabsgerecht). R_i, R_a:innerer, äußerer Zylinderradius; A:Breite der Blendenöffnung (Eintritt des Primärstrahls); B:Breite der Austrittsöffnung der Streuintensität (Begrenzung durch die Kühlkammertrennwände); L:Abstand Probe-Detektor ($L \gg R_i, R_a$); α:Öffnungswinkel; θ:max. Streuwinkel für den Detektorradius r_{max}=32 cm.

Wie die Abbildung IV.6 erläutert, muß ein Mindestabstand zwischen Probe und Detektor eingehalten werden, um seitlich auf dem Detektor

eine Abschattung der Streuintensität zu vermeiden. Dies würde sonst das Ergebnis der radialen Mittelung in der Auswertung verfälschen (siehe Kapitel VI.). Der in Abbildung IV.6 eingetragene Öffnungswinkel α muß also größer sein, als der maximale Streuwinkel θ_{max}. Für α gilt nach Abbildung IV.6 :

$$\text{tg } \alpha = \frac{B - A}{\sqrt{4 \cdot R_a^2 - A^2} + \sqrt{4 \cdot R_i^2 - B^2}} \quad . \qquad \text{(IV.2)}$$

Bei dem beschriebenen Küvettensystem ist A=10 mm und B=25 mm und es ergibt sich tgα=0.177. Bei einem maximalen waagrechten Abstand auf dem Detektor vom Mittelpunkt r_{max} =0.32 m gilt somit für den Abstand Probe-Detektor die Bedingung :

$$L > \frac{0.32 \text{ m}}{\text{tg } \alpha} = 1.80 \text{ m} \quad .$$

Die Rotationsküvetten sind folglich am Gerät D11 bei allen Detektorpositionen ($2.60 \leq L/m \leq 40$) und am Gerät D17 bei der Position L=2.80 m einsetzbar. Damit ergibt sich der Q-Bereich (für die verfügbaren Neutronenwellenlängen $0.45 \leq \lambda/nm \leq 2.0$) zu :

$$0.01 \leq Q/nm^{-1} \leq 2.0 \quad .$$

IV.1.7. modifizierte D17-Küvetten :

Für den Betrieb am Gerät D17, bei den Detektorpositionen L = 1.40 m und L = 0.80 m existiert eine Modifikation des besprochenen Stators. Um Messungen bei größeren Q-Werten ohne Abschattung auf dem Detektor durchführen zu können, muß die Streuung des ersten Teilstreuvolumens ausgeblendet werden. Parallel zum Weg des Neutronenstrahls befindet sich deshalb im Innenzylinder eine Anordnung von Metall-Sollerschlitzen, die mit neutronenabsorbierender Gadoliniumfarbe bestrichen sind. Die vom ersten Streuvolumen (auf der Reaktorseite) gestreuten Neutro-

nen werden absorbiert. Nur die Streuung des zweiten Streuvolumens (auf der Detektorseite) wird so vom Detektor registriert (siehe Abb. IV.7).

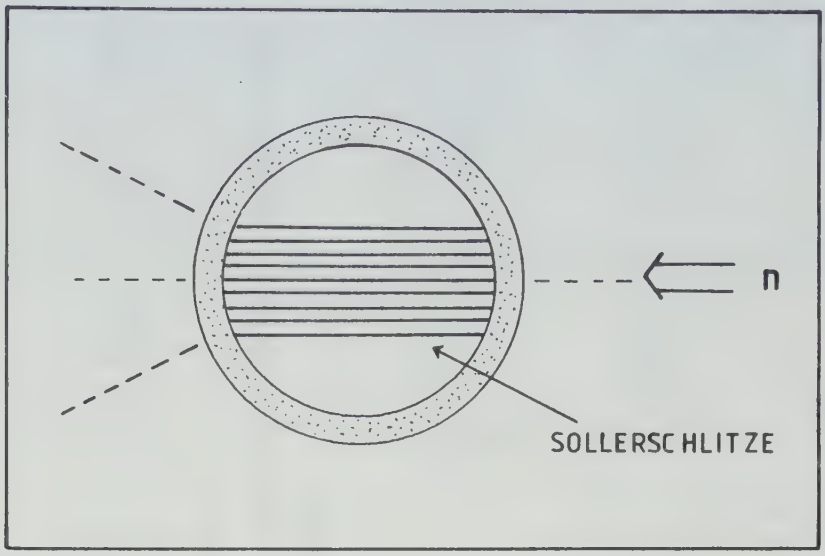


Abb. IV.7 : Schematische Darstellung des modifizierten Küvettensystems (für den Betrieb an der NKWS-Kamera D17). Schnitt senkrecht zur Rotationsachse. Im Innern des Stators sind parallel angeordnete Sollerschlitze eingearbeitet.

Alle Rotationsküvetten existieren jeweils in doppelter, identischer Ausführung, so daß während des Scherexperimentes immer ein System gereinigt werden kann und der Probenwechsel damit rasch vonstatten geht. Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit der in Abbildung IV.2 gezeigten Standard-Ausführung durchgeführt.

TABELLE IV.1 : Aufbau und Abmessungen der Rotationsküvetten

MATERIAL : Synthetisches Quarzglas SUPRASIL

EIGENSCHAFTEN : Wärmeleitfähigkeit : λ = 1.38 W/ m K

Dichte : ρ = 2.201 g/ cm^3

Durchlässigkeit für Neutronen bei 1 cm Dicke ($0.45 \leq \lambda/\ nm \leq 1.4$) : ≧ 80 %

(vgl. Abb. IV.3)

Brechungsindex (λ = 656.27 nm) : n = 1.45637

Strahlenbeständigkeit gegen thermische Neutronen bis $4 \cdot 10^{16}$ Neutronen/ cm^2

Verunreinigung durch Bor : < 0.01 Gewichts-ppm

ABMESSUNGEN : Wandstärke Rotor und Stator : 2.5 mm

ROTOR : Anzahl : 2			Rotor R1	Rotor R2
	mittlerer Innendurchmesser D_i/ mm	:	47.935 ± 0.002	47.950 ± 0.002
	Höhe (ohne Bodenplatte) H/ mm	:	60.0	60.0
STATOR: Anzahl : 4			1. Paar	2. Paar
	mittlerer Außendurch-		Stator S1 / Stator S2	Stator S3 / Stator S3
	messer D_a/ mm	:	46.990 ± 0.002 / 46.975 ±0.002	45.976 ±0.002 / 45.975 ±0.002
	Höhe H/ mm	:	67.0	67.0
	Probenvolumen V/ cm^3	:	∿ 4.5	∿ 7.5
	Spaltbreite d/ mm	:	0.48 ± 0.01	0.98 ± 0.01
	Schergradient G/ s^{-1}	:	5.23•U/ min^{-1}	2.56•U/ min^{-1}

IV.2. Gesamtaufbau der Apparatur

Der zentrale Teil der Konstruktion ist schematisch in Abbildung IV.8 dargestellt. Das Gerüst der Scherapparatur besteht aus vier quadratisch angeordneten Edelstahlstäben (A), die auf einer Metallgrundplatte (Aluminium-Kupfer Legierung) aufgeschraubt sind; die Höhe der gesamten Anordnung beträgt 1250 mm.

IV.2.1. Befestigung und Justierung des Stators :

Zwischen zwei dieser Stäbe ist die Justiereinrichtung für den Stator befestigt (B), die mit einem Schneckengewinde versehen ist und mittels einer Kurbel (C) vertikal verstellt werden kann. Der Stator (D) wird mit dem im Deckel eingeklebten Stahlstempel (siehe Abb. IV.2) in einer Muffe gehalten und kann durch Lösen einer Schraube (E) ausgewechselt werden. Zur Justierung von Stator- und Rotorachse dienen die Präzisionsfeinstellelemente (B) der Firma Microcontrole, Paris. Mit einem x/y-Meßtisch (2 x MR 50) und einem z-Meßtisch (MR 120.63) erfolgt die Einstellung in der Horizontalen und Vertikalen. Mit einem Prismentisch (PO 46 BD) wird der Winkel zwischen Stator- und Rotorachse eingestellt. Zur Zentrierung des Küvettensystems sind damit zwei Winkel- und drei lineare Freiheitsgrade variierbar. Die Feineinstellung erfolgt am rotierenden System bei ineinandersitzenden Zylindern mit einer niedrigviskosen Flüssigkeit (Wasser) nach folgendem Kriterium: der Meniskus der Flüssigkeit im Spalt liegt nur dann in der Horizontalen, wenn Stator- und Rotorachse zusammenfallen.

Zur Abschätzung der Genauigkeit der Justierung wurde die maximale, vertikale Auslenkung des Meniskus Δz in Abhängigkeit von der Exzentrizität Δy (bei einer Drehzahl von U=500 min^{-1}) für beide Spaltbreiten gemessen (siehe Abb. IV.9). Eine deutliche Abweichung aus der horizontalen Lage ist für $\Delta z \geq 1$ mm meßbar und aus Abb. IV.9 folgt, daß dieser Wert bei einer Exzentrizität Δy=0.1 mm (Spaltbreite d= 1.0 mm) und Δy=0.05 mm (d=0.5 mm) erreicht wird. Somit schwankt bei einer gegebenen Fixierung des Stators im Rotor die Spaltbreite d

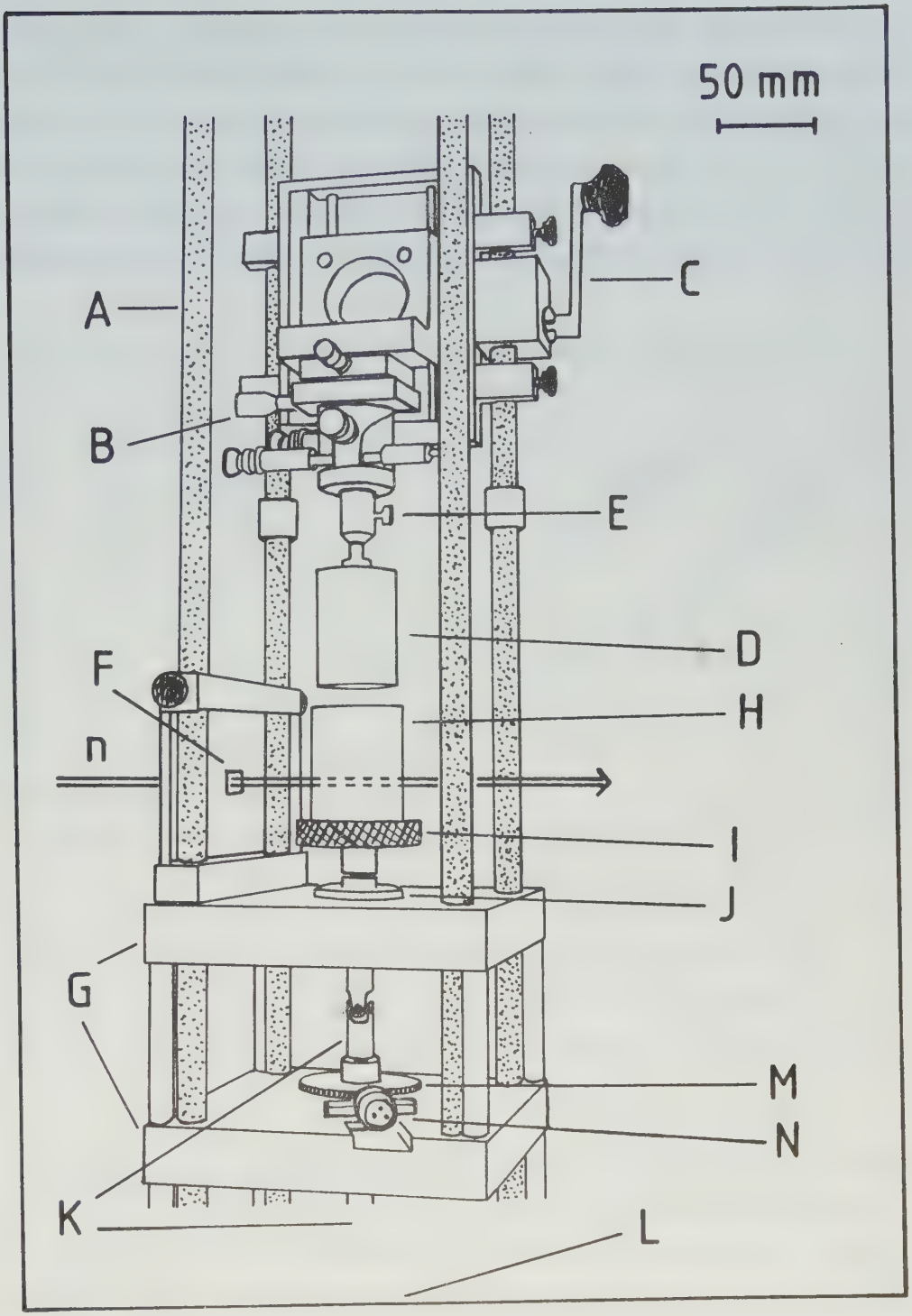


Abb. IV.8 : Zentraler Teil der Scherapparatur (schematisch). A:Edelstahlstäbe; B:Justiereinrichtung für den Stator; C:Kurbel; D:Stator; E:Befestigungsschraube der Statoraufhängung; F:Blendenöffnung; G:Metallplateaus; H:Rotor; I:Überwurfmutter zur Befestigung des Rotors auf dem Plattenteller; J:Präzisionslager; K:Kupplungen zur Verbindung mit der Motorwelle; L:Gleichstrommotor (nicht im Bild); M:mitrotierendes Zahnrad; N:passiver magnetischer Pickup für die Drehzahlmessung.

in Abhängigkeit vom Winkel ϕ um maximal ± 10 % (vgl. Abb. IV.9). Die relativ große Schwankung ist bei dieser Konstruktion unvermeidlich, da die Statorachse einseitig aufgehängt ist und mechanisch unabhängig von der Rotorachse auf diese zentriert werden muß. Die Fixierung beider Achsen mit Lagern ist wegen der schlechten Verträglichkeit von Quarzglas und Metall (Bruchgefahr wegen Spannungen) nicht möglich.

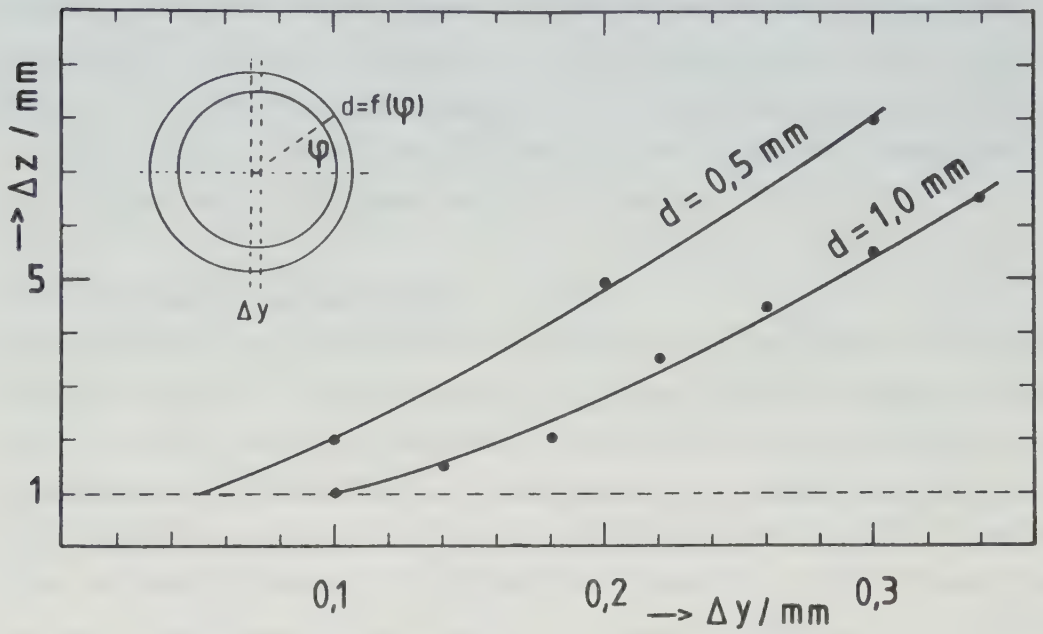


Abb. IV.9 : Maximale vertikale Auslenkung des Meniskus Δz in Abhängigkeit von der Exzentrizität Δy für beide Spaltbreiten d (U=500 min^{-1} ; meßbar für $\Delta z \geq 1$ mm).

Die Schwankung in d bedeutet, daß bei Küvettenwechsel der Schergradient, bezogen auf den Winkel ϕ , auf ± 10 % reproduzierbar ist. Beim Kleinwinkelstreuexperiment wird jedoch die gestreute Intensität aus beiden Teilstreuvolumina registriert (vgl. Abb. IV.2b, die modifizierten D17-Küvetten bleiben in dieser Diskussion unberücksichtigt) und das auf dem Detektor registrierte Gesamtstreubild ist die Überlagerung der beiden Teilstreuungen. Näherungsweise kann angenommen werden, daß die mögliche Abweichung des Schergradienten vom Mittelwert

im ersten Teilstreuvolumen von der entgegengesetzten Abweichung im zweiten Teilstreuvolumen kompensiert wird und das Gesamtstreubild einer Probe im mittleren Schergradienten G (mit geringerem Fehler, vgl. Abschnitt IV.3) registriert wird. (Tatsächlich bestätigen die Messungen, daß die Streukurven im Scherexperiment unempfindlich gegenüber Schwankungen des Schergradienten im Bereich ± 10 % sind; für das Experiment ist die Konstanz des Gradienten über die Probenhöhe von Bedeutung). Für die in der Auswertung der Streuintensität benötigte Probendicke D=2d (vgl. Kapitel VI.) gilt ebenso, daß sich die Schwankung in d bei der Berücksichtigung beider Teilstreuvolumina aufhebt und der Fehler in 2•d durch die (wesentlich geringere) Abweichung in den Zylinderradien bestimmt wird (vgl. Tabelle IV.1).

IV.2.2. Befestigung des Rotors :
Die vier Stäbe (A) dienen auch als Führung für die Blende (F) und die Metallplateaus (G), auf denen der rotierende Teil der Apparatur montiert ist. Der Rotor (H) wird mit Hilfe einer Überwurfmutter auf einem Plattenteller (I) aus Messing eingespannt. Als Kontaktmaterial zwischen dem Quarzzylinder und dem Aluminiumschraubring sitzt in einer Kerbe um den Rotorboden ein Nylonring (siehe Abb. IV.2). Dieses System der Befestigung erlaubt das rasche Auswechseln des Rotors zwecks Reinigung und Probenwechsel.

Um den Rotor sind in dem oberen Stahlplateau vier Düsen eingebaut, (der Übersichtlichkeit halber nicht in Abbildung IV.8 eingezeichnet) die an eine Preßluft- oder Stickstoffzufuhr angeschlossen werden können. Der rotierende Quarzzylinder kann so von außen mit temperierbarer Luft umspült werden. Bei Messungen im Temperaturbereich zwischen 5°C und 15°C wird damit gleichzeitig die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf der Glasoberfläche verhindert.

IV.2.3. Antrieb :
Der dreifach präzisionsgelagerte (J) Plattenteller ist über zwei Kupplungen (K) mit der Welle eines Gleichstrommotors (L) (Firma Dunker,

Bonndorf), verbunden.

Die Regelung der Drehzahl erfolgt mit einem an den Motor angekoppelten Tachogenerator. Dieser legt am Motor eine Gegenspannung an, die umso größer ist, je kleiner die Drehzahl des Motors ist. Über eine Regeleinheit RS 80 mit Operationsverstärker (Dunker) ist bei der hier verwendeten Motor-Tachogeneratorkombination GR 52.0/ TG 11 eine kontinuierliche Drehzahlregelung zwischen $\sim 1\ min^{-1}$ und $\sim 3000\ min^{-1}$ möglich (maximales Dauerdrehmoment: 0.15 Nm). Der Motor ist mit drei Schrauben an der unteren Stahlplatte auswechselbar befestigt. Es stehen zwei weitere Motortypen zur Verfügung, so daß sowohl höhere Drehzahlen bei kleinerem Dauerdrehmoment (Kombination GR 42.0/ TG 11, $U_{max} = 6000\ min^{-1}$, $D_{max} = 0.06$ Nm) als auch ein höheres Dauerdrehmoment bei kleinerer Drehzahl (Kombination GR 52.0/ TG 11 mit Getriebe PLG 52 (4.5:1), $U_{max} = 667\ min^{-1}$, $D_{max} = 0.57$ Nm) erreicht werden können.

IV.2.4. Drehzahlmessung :

Die Drehzahl wird ohne mechanischen Kontakt mit zwei Methoden gemessen. Eine optische Sonde registriert pro Umdrehung einen von einem Reflektor an der Motorwelle reflektierten Lichtstrahl und zeigt die entsprechende Drehgeschwindigkeit auf dem zugehörigen Anzeigegerät an (Tachydig NU 30, Firma AIS, Lyon). Dieses befindet sich an der Meßposition der Kleinwinkelstreukamera. Bei der zweiten Methode werden von einem auf der Motorwelle mitrotierenden Zahnrad (M) der Drehzahl proportionale Signale in einem passiven magnetischen Pickup (N) (Firma Airpax, Wiesbaden) induziert. In der Steuerkabine der Kleinwinkelstreukamera werden diese Signale von dem PDP 11-CAMAC System verarbeitet und über einen Analog-Digital-Wandler als Drehzahl pro Minute angezeigt. Mit diesem CAMAC-System, das üblicherweise die Aufnahme der Spektren steuert und die gemessenen Daten abspeichert, ist es auch möglich, die Drehgeschwindigkeit der Scherapparatur zu regeln. Das Scherexperiment ist somit, in bezug auf die Einstellung und die Kontrolle der Drehzahl, zusätzlich zur Handbedienung auch automatisiert.

Eine gewählte Umdrehungsgeschwindigkeit schwankt im gesamten angegebenen Bereich bei Dauerbetrieb in mehreren Stunden um weniger als ± 1 %.

IV.2.5. Einbau in der Meßposition :

Die gesamte Apparatur wird mit der Bodenplatte an dem Tisch in der Meßposition der Kleinwinkelstreukamera angeflanscht. Der Ein- und Ausbau ist aufgrund der kompakten Bauweise unproblematisch; das Scherexperiment ist in 2.5 Stunden betriebsbereit aufgebaut. Eine Sony Video-Kamera überträgt das laufende Experiment auf einen Monitor in der Steuerkabine und gestattet die Überwachung der bei offenem Strahl nicht zugänglichen Meßposition. In Abbildung IV.10a ist die Geometrie des Kleinwinkelstreuexperimentes mit der Scherapparatur schematisch dargestellt. Die Abbildung IV.10b zeigt eine Fotografie der Scherapparatur an der NKWS-Kamera D11. Die Tabelle IV.2 faßt die wesentlichen Daten zusammen.

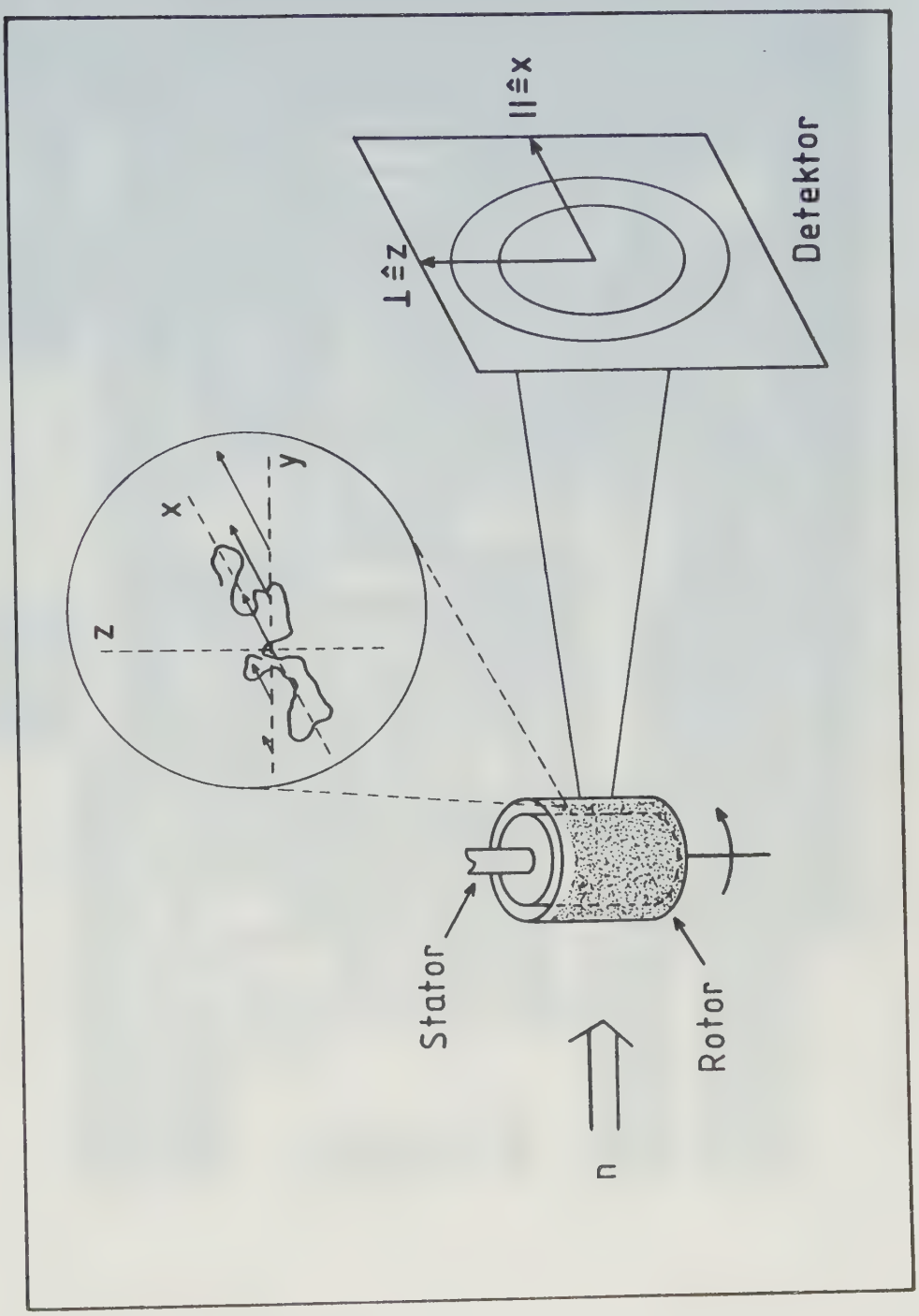


Abb. IV.10 a : Schematische Darstellung der Geometrie des NKWS-Experimentes mit der Scherapparatur (nicht maßstabsgerecht).

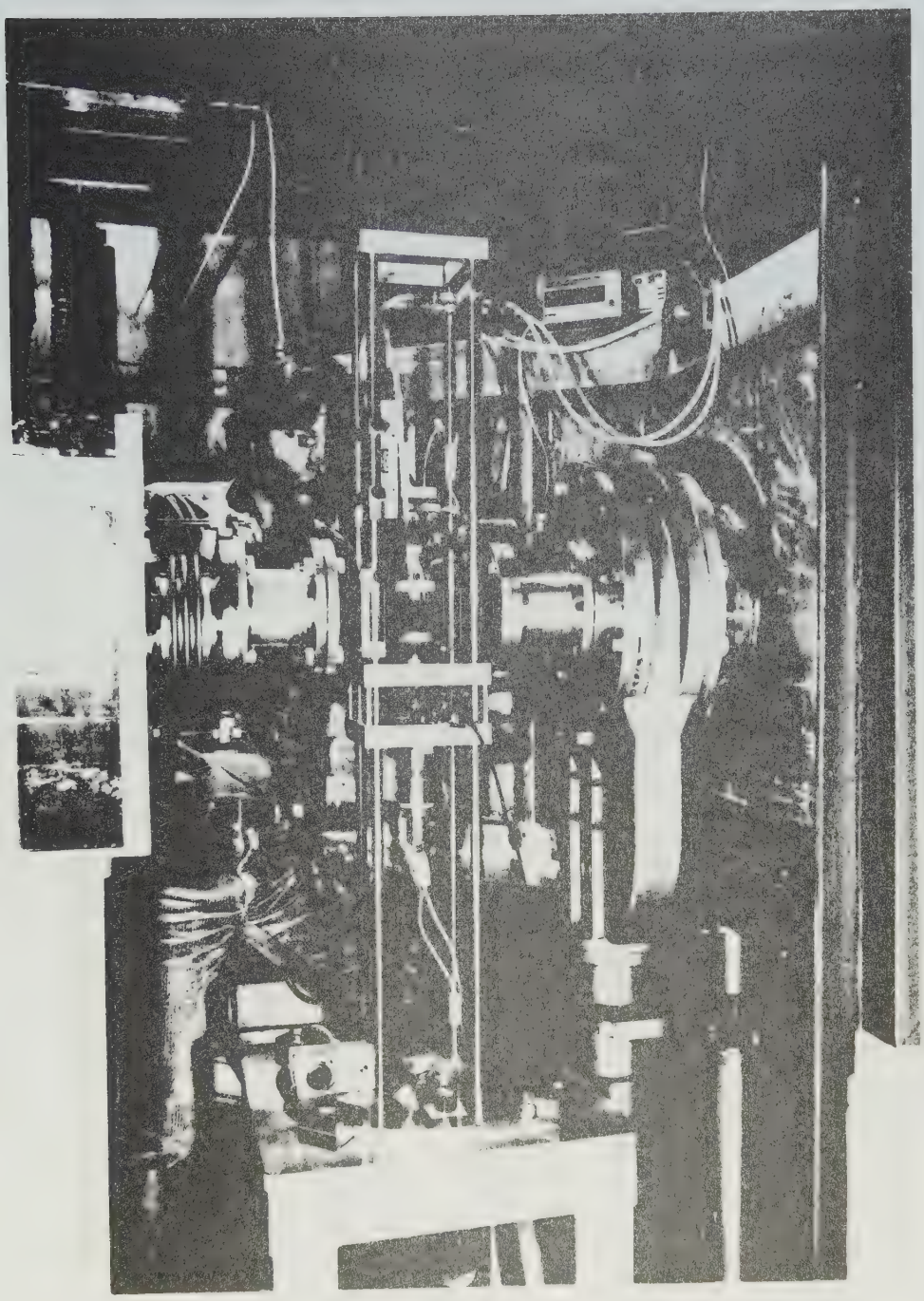


Abb. IV.10 b : Die Scherapparatur im Betrieb an der Meßposition der NKWS-Kamera D11. Die Fotografie zeigt eine Vorversion (mit zwei Metallplateaus, vgl. Abb. IV.8, G) der endgültigen Ausführung. Links im Bild (Reaktorseite) ist der Ansatzstutzen des Neutronenleiters erkennbar, rechts befindet sich der Ansatzstutzen der Detektorröhre.

TABELLE IV.2 : Charakteristische Daten der Scherapparatur

VERWENDUNG	: Neutronenkleinwinkelstreuung an den Instrumenten D11 und D17 des ILL, Grenoble		
ANTRIEB	: Motortyp :	GR 52.0/ TG 11	GR 42.0/ TG 11	GR 52.0/ PLG 52.0 (4.5:1)
	größte Drehzahl :	$\sim$ 3000 min^{-1}	$\sim$ 6000 min^{-1}	$\sim$ 667 min^{-1}
	größtes Dauerdrehmoment :	0.15 N·m	0.06 N·m	0.57 N·m
TEMPERIERUNG	: 5 °C $\leq$ T $\leq$ 80 °C, über den Stator bei drehendem Rotor			
Q-BEREICH	: 0.01 $nm^{-1} \leq Q \leq 2\ nm^{-1}$			
EINSATZBEREICH	: 1) Umschlag laminar/ turbulent	η/ mPa·s > $6.67 \cdot 10^{-4} \cdot d^2$/ $mm^2 \cdot G$/ s^{-1}		
	2) Anstieg der Flüssigkeit im Spalt	G/ s^{-1} < $1.84 \cdot 10^4 \cdot (r_i^{-1}$ / $mm^{-1} \cdot d^{-3}$/ $mm^{-3})^{0.5}$		
	3) Erwärmung durch Energiedissipation	η/ mPa·s < $4.50 \cdot 10^8 \cdot G^{-2}$/ s^2 (f. d = 1.0 mm)		
		η/ mPa·s < $1.80 \cdot 10^9 \cdot G^{-2}$/ s^2 (f. d = 0.5 mm)		
	4) Drehmomentbegrenzung (Motor GR 52.0/ TG 11)	η/ mPa·s < $8.29 \cdot 10^5 \cdot G^{-1}$/ s		
	5) niedrigste stabile Drehzahl (vgl. Abb. IV.18)	G/ s^{-1} > $1.51 \cdot d^{-1}$/ mm^{-1}		

IV.3. Die Strömung zwischen konzentrischen, rotierenden Zylindern

In der Flüssigkeit im Spalt entsteht eine stationäre Strömung, wenn sich der Rotor mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω dreht. Für die hier diskutierten Messungen ist nur die ungestörte Schichtenströmung von Interesse die unterhalb einer kritischen Drehgeschwindigkeit vorliegt. Das Stabilitätskriterium für eine laminare Strömung ist die Reynoldszahl Re (69) die im Zusammenhang mit dem Übergang zur Turbulenz im Abschnitt IV.4.1. diskutiert wird. Die Bewegung einer viskosen, inkompressiblen Flüssigkeit zwischen zwei sich drehenden Zylindern wird durch die Navier-Stokessche Differentialgleichung beschrieben (70). Im Fall dieses Küvettensystems mit äußerem, rotierendem Zylinder ist die Geschwindigkeit der am weitesten außen liegenden Flüssigkeitsschicht maximal. Sie ist gleich Null an der Wand des inneren, festsitzenden Zylinders. Die Strömung hat nur eine von Null verschiedene, tangentiale Geschwindigkeitskomponente in der Umdrehungsrichtung (siehe Abbildung IV. 11).

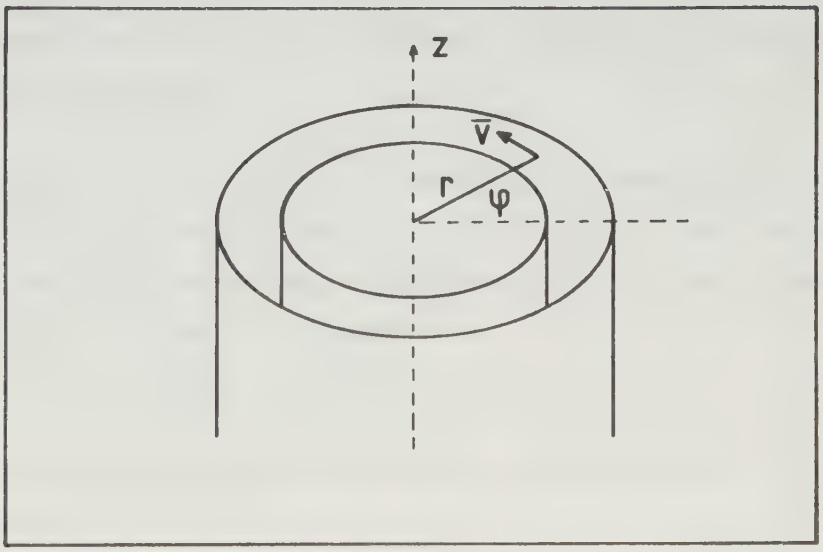


Abb. IV.11 : Die Strömung zwischen konzentrischen, rotierenden Zylindern

In Zylinderkoordinaten lauten die Randbedingungen für diese Strömung:

1. $v_\phi = r \quad , v_r = 0 \; , v_z = 0$
2. $\omega = 0$ bei $r = r_i$; $\omega = \omega_a = 2\pi \cdot U$ bei $r = r_a$.

(U : Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors)

Als Lösung der Navier-Stokesschen Gleichung resultiert das Strömungsprofil v(r) für jeden Punkt im Spalt (70)

$$v(r) = \frac{\omega_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot r - \frac{\omega_a \cdot r_a^2 \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \frac{1}{r} \qquad \text{(IV.3)}$$

und damit das Schergefälle G :

$$G = \frac{dv}{dr} = \frac{\omega_a \cdot r_a^2 \cdot (1 + r_i^2 \cdot (1/r^2))}{r_a^2 - r_i^2} \; . \qquad \text{(IV.4)}$$

Das Geschwindigkeitsgefälle in der Strömung zwischen koaxial angeordneten Zylindern ist also nicht linear und G ist über die Spaltbreite nicht konstant. Für große Radien und eine kleine Spaltbreite d wird die sogennannte ebene Couette-Strömung angenähert. Dies ist die Strömung einer Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand d, von denen sich die eine mit der konstanten Geschwindigkeit v_x bewegt (siehe Kapitel III. und Abbildung III.2). Der Schergradient ist in diesem Fall konstant.

Im folgenden wird der Fehler in G abgeschätzt, wenn für die Strömung zwischen konzentrischen Zylindern die Abhängigkeit von r vernachlässigt wird und statt dem exakten Ausdruck (Gl. IV.4) der konstante Gradient der ebenen Couette-Strömung

$$G_{Näh} = \frac{\omega_a \cdot r_a}{d} = \frac{2\pi \cdot U \cdot r_a}{d} \qquad \text{(IV.5)}$$

als Näherung verwendet wird. Die relative Abweichung des Gradienten vom konstanten Wert ist :

$$\Delta = \frac{(G - G_{Näh})}{G} \; . \qquad \text{(IV.6)}$$

In Gleichung IV.4 wird r durch $r_a - \varepsilon \; (0 \leq \varepsilon \leq d)$ substituiert.

In Abbildung IV.12 ist die Abweichung Δ gegen den Parameter ε/d für beide Spaltbreiten d aufgetragen. Man erkennt, daß der Gradient geringfügig von außen nach innen ansteigt und die maximale Abweichung $\Delta \simeq \pm 2$ % (Spaltbreite d=1.0 mm) und $\Delta \simeq \pm 1$ % (d=0.5 mm) beträgt. Die Näherung eines konstanten Gradienten für dieses Küvettensystem wird deshalb als hinreichend gut beurteilt und G nach der Gleichung IV.5 berechnet :

$$G\ /s^{-1} = 2.56 \cdot U/min^{-1} \qquad (d=1.0\ mm) \qquad \text{(IV.7a)}$$

$$G\ /s^{-1} = 5.23 \cdot U/min^{-1} \qquad (d=0.5\ mm)\ . \qquad \text{(IV.7b)}$$

(U = Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors)

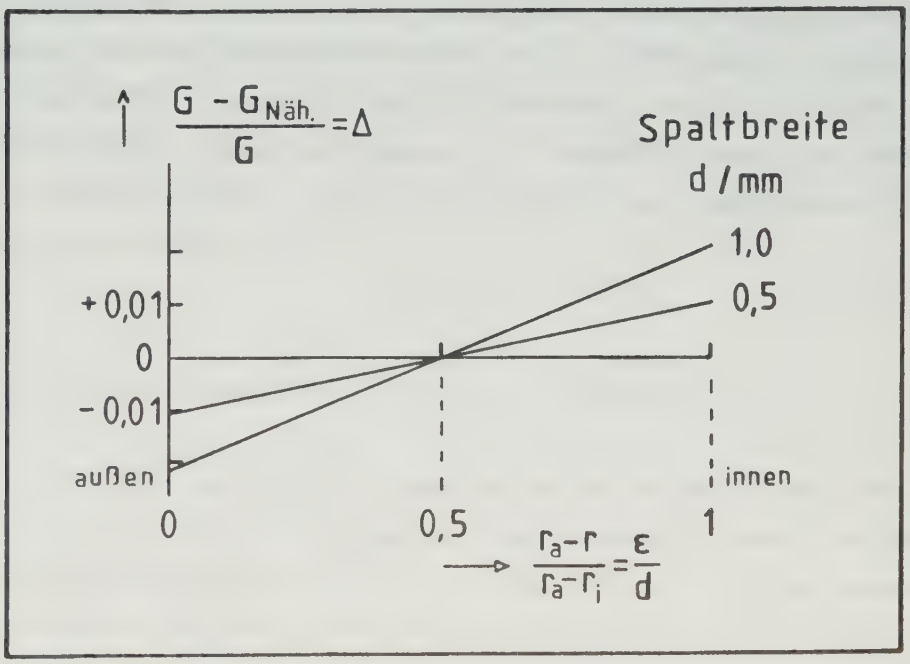


Abb. IV.12 : Relative Abweichung des Schergradienten in der Strömung zwischen zwei konzentrischen Zylindern (Gl.IV.4) vom Schergradienten in der ebenen Couette-Strömung zwischen zwei parallelen Platten (Gl. IV.5) in Abhängigkeit vom Parameter ε/d (d:Spaltbreite, $0 \leqq \varepsilon \leqq d$).

IV.4. Der Einsatzbereich der Scherapparatur

Verschiedene konstruktionsbedingte Parameter begrenzen den Einsatzbereich der Scherapparatur in bezug auf die Viskosität der gescherten Lösung und das Schergefälle im Spalt. Die folgenden, experimentell relevanten Effekte sind zu berücksichtigen:

1) Umschlag laminare in turbulente Strömung
2) Anstieg der Flüssigkeit im Spalt
3) Dissipation von Reibungswärme
4) Drehmomentbegrenzung des Motors
5) Niedrigste stabile Drehgeschwindigkeit

Die Einflußgrößen werden nun im einzelnen diskutiert und jeweils Beziehungen für die Viskositätsbegrenzung in Abhängigkeit vom Schergefälle abgeleitet. In Abbildung IV.18 werden diese Beziehungen in einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Viskosität gegen den Schergradienten zusammengefaßt, woraus der im Experiment zugängliche Einsatzbereich ersichtlich ist.

IV.4.1. Umschlag laminare in turbulente Strömung

Die Untersuchung der Scherdeformation an Polymeren in verdünnter Lösung soll in laminarer Strömung erfolgen. Oberhalb einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit, die von der Geometrie des Küvettensystems und der Viskosität des strömenden Mediums abhängt, wird die Strömung instabil. Die einsetzende Turbulenz stellt die erste Begrenzung des Einsatzbereichs der Scherapparatur dar.

a. Theorie

Die laminare Strömung im Spalt wird bei der hier beschriebenen Apparatur mit ruhendem, innerem Zylinder und rotierendem, äußerem Zylinder (Couette-Typ) durch die auf die Flüssigkeit wirkende Zentrifugalkraft

stabilisiert. Im Spalt wirkt auf Flüssigkeitsschichten nahe der äußeren, rotierenden Wand, durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit, eine größere Zentrifugalkraft, als weiter innen, nahe dem Stator. Dies entspricht der Schichtung einer leichteren über einer schwereren Flüssigkeit, die gegen störende Querbewegungen stabilisiert ist (69).
Bei der entgegengesetzten Anordnung mit innerem, rotierendem Zylinder (Searle-Typ) treten schon bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, weit unterhalb des Übergangs zur Turbulenz, Sekundärströmungen (Taylor-Wirbel) auf und überlagern sich der laminaren Strömung (69).

Als geometrische Bedingungen für eine laminare Strömung zwischen zwei konzentrischen Zylindern müssen bestimmte empirische Werte für das Verhältnis Füllhöhe zur Spaltbreite ($h/d > 10$) und das Verhältnis Spaltbreite zum Radius des rotierenden Zylinders ($d/r < 0.05$) eingehalten werden (69). Damit wird erstens berücksichtigt, daß bei der endlichen Eintauchtiefe des Innenzylinders sekundäre Störungen der Strömung durch die Endflächen auftreten können. Mit der zweiten Bedingung wird die reale Strömung zwischen zwei koaxialen Zylindern der ebenen Couette-Strömung mit linearer Geschwindigkeitsverteilung angenähert (siehe Abschnitt IV.3.). Im Fall des hier beschriebenen Küvettensystems ist für beide Spaltbreiten $h/d \geq 50$ und $d/r \leq 0.04$.

Das Kriterium für laminare Strömung ist die dimensionslose Reynoldszahl Re. Diese Kennzahl ist ein Maßstabsparameter der Strömungslehre, der bei geometrisch ähnlichen Randbedingungen eine Aussage über die mechanische Ähnlichkeit eines Strömungsproblems macht (69). Re kennzeichnet die Größenordnung des Verhältnisses von Trägheits- zu Zähigkeitskräften des strömenden Mediums und ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{\rho \cdot d^2 \cdot G}{\eta} \qquad \text{(IV.8)}$$

d : Spaltbreite
G : Schergradient
ρ : Dichte
η : Viskosität .

Je kleiner der Wert für Re ist, desto niedriger ist die Rotationsgeschwindigkeit, bei der die Turbulenz eintritt. Für die Scheranordnung mit äußerem, rotierendem Zylinder werden in der Literatur verschiedene Reynoldszahlen angegeben : Re=2000 (69), Re=1900 (71), Re=1500 (60).

Mit dem ungünstigsten Wert Re=1500 folgt die Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle aus Gl. IV.8 :

$$\eta\ /\mathrm{mPas} > 6.67 \cdot 10^{-4} \cdot d\ /\mathrm{mm^2} \cdot G\ /\mathrm{s^{-1}}\ . \qquad \text{(IV.9)}$$

Diese Beziehung ist in Abbildung IV.18 für beide Spaltbreiten als Gerade A eingetragen. Für die Dichte der Lösung wurde $\rho = 1\ \mathrm{g/cm^3}$ eingesetzt. Ist bei gegebenem Gradienten die Viskosität der Lösung größer als der nach Gl. IV.9 berechnete Wert, sollte die Strömung im Spalt laminar sein.

b. Experimentelle Überprüfung der Reynoldszahl

Für das Küvettensystem mit der Spaltbreite d=1.0 mm wurde im Vergleich zu den Literaturangaben versucht, die Reynoldszahl Re zu bestimmen. Es wurde Wasser im Temperaturbereich zwischen 18°C und 50°C geschert. Bei vier Temperaturen wurde der kritische Schergradient des Übergangs zur Turbulenz mehrmals gemessen. Der resultierende Mittelwert ist in Abbildung IV.13 gegen die aus Referenz (72) entnommenen Werte für die Viskosität des Wassers bei der entsprechenden Temperatur aufgetragen. Zur Sichtbarmachung der Strömung war dem Wasser etwas "AQ 1000 Rheoscopic Concentrate" (eine Suspension plättchenförmiger Guaninkristalle von $\sim 10\,\mu m$ Länge) der Firma Kalliroscope Corp., Groton, Mass. USA, beigemischt worden (73).

Die Meßpunkte in Abbildung IV.13 liegen näherungsweise auf einer Gerade durch den Ursprung, aus deren Steigung nach Gl. IV.8 die Reynoldszahl zu $Re_{exp} \simeq 2500$ berechnet wird. Die Größenordnung stimmt relativ gut mit den oben zitierten Literaturangaben überein. Der experimentelle Befund erweitert den Einsatzbereich sogar noch etwas. Wegen des mög-

lichen widerstandsvermindernden Einflusses der gelösten Substanzen wird jedoch der Wert Re = 1500 zur Abschätzung in Gl. IV.9 verwendet.

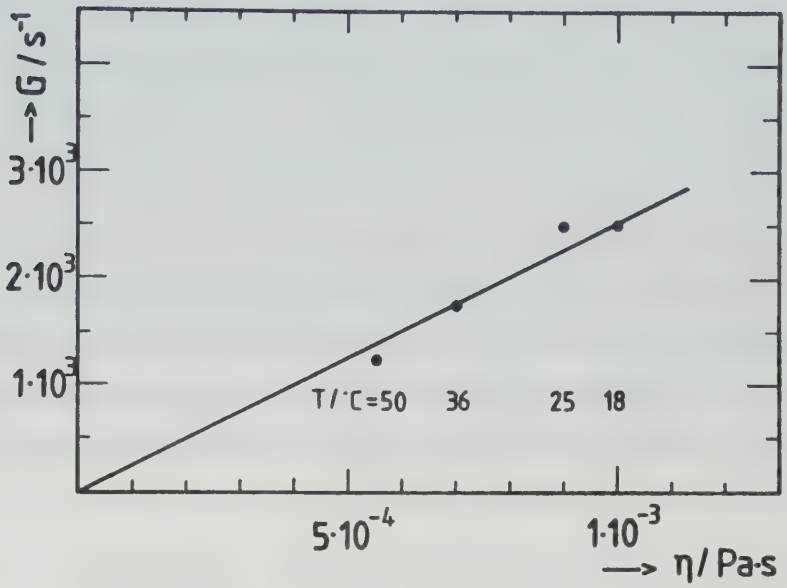


Abb. IV.13 : Experimentelle Bestimmung der Reynoldszahl Re für das Küvettensystem mit 1 mm Spaltbreite nach Gl.IV.8. Dargestellt ist der Schergradient G am experimentell bestimmten Umschlagspunkt von der laminaren in die turbulente Strömung in Abhängigkeit von der Viskosität η des bei verschiedenen Temperaturen gescherten Wassers (72) .

IV.4.2. Begrenzung des Einsatzbereichs durch den Anstieg der Flüssigkeit im Spalt

a. Theoretische Beziehungen

Mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit U des äußeren Zylinders, d.h. mit wachsendem Schergradienten G, steigt die Flüssigkeit im Spalt aufgrund der auf sie wirkenden Zentrifugalkraft an der inneren Wand des Rotors empor. Da das Küvettensystem nach oben hin offen ist, gibt es eine (von der Füllhöhe im Spalt abhängige) maximale Rotationsgeschwindigkeit U_{max}, oberhalb derer die Flüssigkeit nach außen austreten würde. Der Einsatzbereich der Scherapparatur wird mit dem daraus folgenden größtmöglichen Schergradienten nach oben hin begrenzt. Aus der nachstehenden Rechnung wird dieser obere, zulässige Gradient abgeschätzt.

In der rotierenden Flüssigkeit wirken die Zentrifugalkraft $K_Z=m\cdot\omega^2\cdot r$ und die Gravitationskraft $K_G=m\cdot g$. Die Oberfläche der Flüssigkeit im Spalt steht in jedem Abstand r von der Rotationsachse immer senkrecht zu der an den Flüssigkeitsmolekülen angreifenden, resultierenden Kraft (siehe Abb. IV.14).

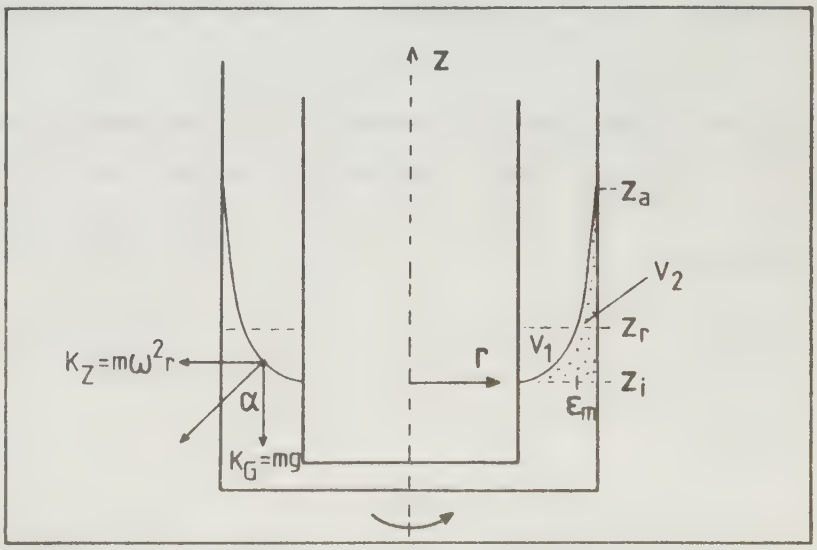


Abb. IV.14 : Zur Ableitung des Anstiegs der im Spalt zwischen zwei Zylindern gescherten Lösung. Auf die Flüssigkeit wirken die Zentrifugalkraft K_Z und die Gravitationskraft K_G. Die Flüssigkeitsoberfläche steht an jedem Punkt senkrecht zur resultierenden Kraft. z_a, z_i:Höhe des Meniskus an der äußeren und inneren Zylinderwand bei äußerem, rotierendem Zylinder; z_r:Meniskus bei ruhender Lösung.

Die Differenz des Flüssigkeitsstandes zwischen Stator- und Rotorwand folgt mit dem Ansatz :

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{dz}{dr} \quad . \tag{IV.10}$$

Es gelten folgende Randbedingungen :

1) $r=r_i+\varepsilon$, $r_a = r_i + d$, $0 \leq \varepsilon \leq d$
   d ist die Spaltbreite
2) $\operatorname{tg}\alpha = \frac{dz}{dr} = \frac{\omega^2 \cdot r}{g}$ für jedes r
3) $\omega(r_i)=0$ und $\omega(r_a)=\omega_a$.

Die Winkelgeschwindigkeit $\omega=2\pi \cdot U$ ist gleich Null an der Wand des inneren, feststehenden Zylinders und nimmt mit steigendem r zu, bis zum Maximalwert ω_a an der Rotorwand. Für die Veränderung der Winkelgeschwindigkeit mit r wird in guter Näherung der lineare Ansatz $\omega = \omega_a \cdot \frac{(r-r_i)}{(r_a-r_i)}$ verwendet (siehe Abschnitt IV.3). (Bei strukturviskosen Substanzen können andere Phänomene (z.B. Weissenberg-Effekt) auftreten, die mit diesem Ansatz nicht berücksichtigt werden (1), außerdem wird der Einfluß der Oberflächenspannung der Lösung vernachlässigt).

Die Integration erfolgt mit der Näherung $r \simeq r_i$ in den Grenzen von 0 bis d und man erhält für die Differenz des Flüssigkeitsstandes :

$$z \simeq z_i + \frac{\omega_a^2 \cdot r_i \cdot \varepsilon^3}{3 \cdot g \cdot d^2} \quad \text{und} \quad z_a - z_i = \Delta z \simeq \frac{\omega_a^2 \cdot r_i \cdot d}{3 \cdot g} \quad . \tag{IV.11}$$

Aus dem Vergleich der in Abbildung IV.14 markierten Volumina im Ruhezustand und bei Rotation des äußeren Zylinders, V_1 und V_2, folgt :

$$z_i \simeq z_r - 0.083 \cdot \frac{\omega_a^2 \cdot r_i \cdot d}{g} \quad , \tag{IV.12a}$$

$$z_a \simeq z_r + 0.250 \cdot \frac{\omega_a^2 \cdot r_i \cdot d}{g} \quad , \tag{IV.12b}$$

$$\varepsilon_m/d \simeq 0.63 \quad . \tag{IV.12c}$$

Bei einer für das Scherexperiment typischen Füllhöhe von h=50 mm im ruhenden Küvettensystem wird als zulässige obere Grenze für die Dif-

ferenz des Flüssigkeitsstandes am äußeren und inneren Zylinder bei Rotation $\Delta z = z_a - z_i = 20$ mm vorgegeben. Der mit diesem Parameter maximal zulässige Schergradient errechnet sich mit Gl. IV.5 und Gl. IV.11 für $d << r_i$ wie folgt :

$$G < \left(\frac{\Delta z \cdot r_a^2 \cdot 3 \cdot g}{d^3 \cdot r_i}\right)^{0.5} \qquad \text{(IV.13a)}$$

$$G\ /s^{-1} < 1.84 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{r_i/mm \cdot d^3/mm^3}\right)^{0.5} . \qquad \text{(IV.13b)}$$

Für Werte von G, die bei gegebener Spaltbreite kleiner als die mit Gl. IV.13 berechneten sind, muß ein Austreten der Flüssigkeit aus dem Spalt nicht befürchtet werden ($\Delta z < 20$ mm). Diese Begrenzung des Einsatzbereichs der Scherapparatur ist von der Viskosität des geschertenMediums unabhängig, die Beziehung IV.13 ist in Abbildung IV.18 für beide Spaltbreiten als Gerade B eingetragen.

b. Experimentelle Überprüfung

Eine experimentelle Überprüfung des dargestellten Zusammenhangs zwischen Steighöhe und Schergefälle geschah mittels einer einfachen Anordnung: der Strahl eines He-Ne Lasers wurde in verschiedenen Höhen z über der ruhenden Lösung durch die Küvetten geschickt und die abrupte Veränderung des Signals an einer Photodiode bei entsprechenden Schergradienten G wurde als Maß für den Anstieg der äußeren Flüssigkeitsschicht z_a genommen.

Um turbulente Störungen zu vermeiden, wurde eine Mischung Wasser/ Glyzerin (3:1), mit einem Zusatz an Spülmittel und schwarzer Tusche zum Anfärben verwendet. Die in Abhängigkeit vom Schergefälle gemessenen Steighöhen der Flüssigkeit in beiden Küvettentypen (Spaltbreite d=1.0 mm und d=0.5 mm) sind in Abbildung IV.15 zusammen mit der theoretischen Beziehung (Gl. IV.11) aufgetragen.

Die Meßgröße in diesem Experiment ist die Drehgeschwindigkeit U in Abhängigkeit von der Differenz $\Delta = z_a - z_r$ (siehe Abb. IV.14). Die in

Abbildung IV.15 eingetragene Größe $\Delta z = z_a - z_i$ erhält man mit Gl. IV.11 und Gl. IV.12 : für alle ω ist das Verhältnis

$$\frac{(z_a - z_r)}{(z_r - z_i)} = C = 3.01 \ .$$

Für Δz folgt :

$$\Delta z = \Delta \cdot \left(\frac{1}{C} + 1\right) = \Delta \cdot 1.332 \ . \qquad \text{(IV.14)}$$

Die Genauigkeit der Höhenmessung Δz wird auf $d\Delta z = \pm 1$ mm, die des Gradienten auf $dG = \pm 100\ s^{-1}$ (d=1 mm), bzw. auf $dG = \pm 200\ s^{-1}$ (d=0.5 mm) abgeschätzt.

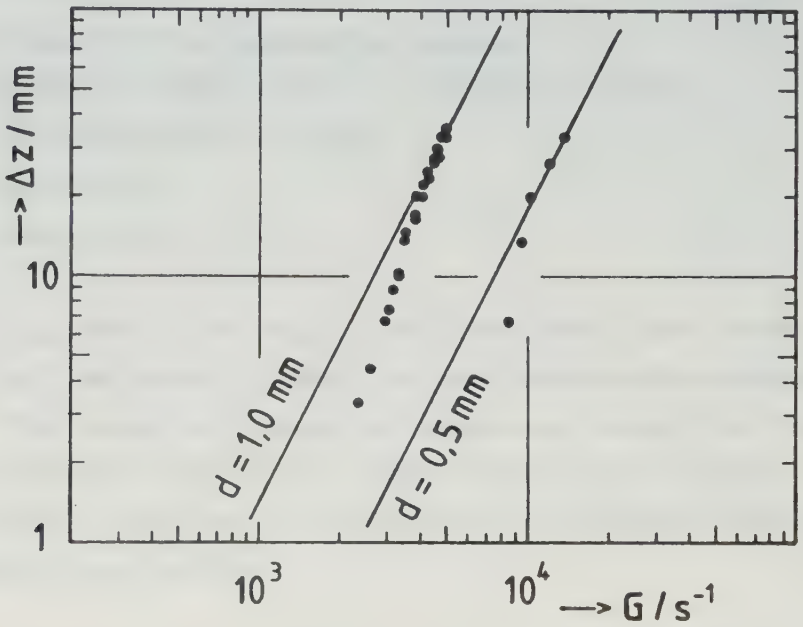


Abb. IV.15 : Abhängigkeit des Flüssigkeitsanstiegs $\Delta z = z_a - z_i$ im Spalt vom Schergradienten G für beide Spaltbreiten d. Durchgezogene Geraden : Gleichung IV.11.

In beiden Fällen erkennt man ein charakteristisches Verhalten der gemessenen Werte im Vergleich zur theoretischen Beziehung. Im Bereich höherer Gradienten ($G \geq 4000\ s^{-1}$ für d=1 mm und $G \geq 10000\ s^{-1}$ für d=0.5 mm) stimmen die experimentell ermittelten Steighöhen gut mit den theoretisch erwarteten überein. Für kleinere Gradienten liegt der Anstieg Δz jeweils unter der theoretischen Voraussage, nähert sich mit wachsendem G aber scheinbar asymptotisch dem berechneten Wert an. Es wird vermutet, daß dieses Verhalten auf den Einfluß der Oberflächenspannung der Flüssigkeit im Spalt zurückzuführen ist.

IV.4.3. Erwärmung der Flüssigkeit im Spalt aufgrund der beim Scheren dissipierten Energie

Beim Scheren viskoser Flüssigkeiten wird Reibungswärme frei. Die damit verbundene Erwärmung der Lösung im Spalt der Rotationsküvetten ist ein weiterer Parameter, der den Einsatzbereich der Scherapparatur begrenzt. Die beim viskosen Fließen dissipierte Energie pro Zeiteinheit ist im stationären Zustand gegeben durch

$$P = \eta \cdot F \cdot d \cdot G^2 \qquad \text{(IV.15)}$$

mit : η : Viskosität des gescherten Mediums

$F = 2\pi r_a h$: gescherte Fläche, mit h = Füllhöhe im Spalt (typischerweise h=50 mm)

d : Spaltbreite

G : Schergefälle .

Die Wärmeproduktion hängt quadratisch vom Schergefälle und linear von der Viskosität ab. Bei hohen Viskositäten und Schergefällen muß also die (störende) Erwärmung der Lösung berücksichtigt werden: die Messungen sollen selbstverständlich bei einer definierten Temperatur miteinander verglichen werden und eine Thermostatisierung des Küvettensystems ist daher unumgänglich.

Die in der gescherten Lösung dissipierte Energie wird durch Wärmeübergang (74) über die beiden Glaszylinder abgeführt. Im Stator wird die Wärme von der durch die beiden Kühlkammern hindurchströmenden Kühlflüssigkeit des Umwälzthermostaten aufgenommen. Bei dem aus technischen Gründen nur mit einem Luftstrom thermostatisierbaren Rotor wird die Wärme über Konvektion abgegeben (siehe Beschreibung der Küvetten im Abschnitt IV.1.).

Bei der vorliegenden laminaren Strömung im Spalt tritt keine Konvektion quer zur Strömungsrichtung auf. Deshalb führt die durch Reibung erzeugte Wärme zu einer Temperaturverteilung innerhalb des Spaltes,

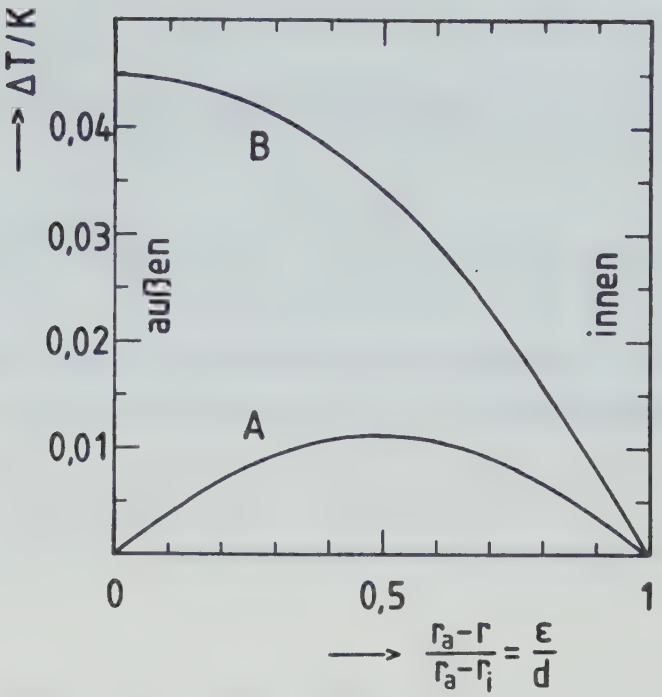


Abb. IV.16: Temperaturgradient ΔT im Spalt als Funktion des Parameters ε/d (d:Spaltbreite, 0≤ε≤d). Dargestellt sind die beiden Lösungen A (Gl.IV.17) und B (Gl.IV.18) der Differentialgleichung IV.16 für ein typisches Beispiel dieser Arbeit (s.S.64).

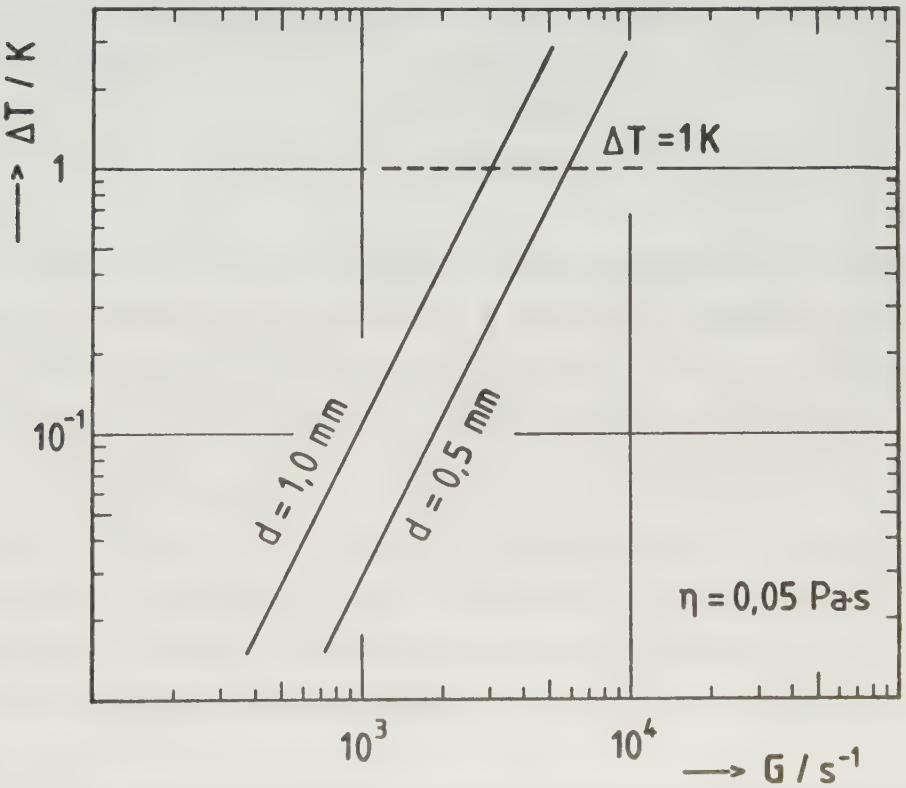


Abb. IV.17 : Mittelwert der beiden größten Temperaturdifferenzen ΔT_A und ΔT_B (Gl.IV.17 und IV.18) in Abhängigkeit vom Schergradienten G für beide Spaltbreiten d.

Die Lösung der Gl. IV.16 ergibt in diesem Fall :

$$T(r) = T_i + \frac{\eta \cdot b^2}{\lambda} \cdot \left(\left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right) \cdot \frac{\ln(r/r_a)}{\ln(r_i/r_a)} + \left(\frac{1}{r_a^2} - \frac{1}{r^2} \right) \right) . \quad \text{(IV.17)}$$

B. Die Temperatur an der Statorwand wird vorgegeben, die Rotorwand wird durch die Reibungswärme aufgeheizt, der Wärmeübergang findet nur am Stator statt :

$T=T_i$ bei $r=r_i$ und $dT/dr=0$ bei $r=r_a$.

Die Lösung von Gl. IV.16 für diese Bedingung lautet :

$$T(r) = T_i + \frac{\eta \cdot b^2}{\lambda} \cdot \left(\left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r^2} \right) + \frac{2}{r_a^2} \cdot \ln\left(\frac{r_i}{r} \right) \right) . \quad \text{(IV.18)}$$

In Abbildung IV.16 sind die Lösungen IV.17 und IV.18 der Differentialgleichung IV.16 unter den beiden Randbedingungen für ein typisches Beispiel aus dieser Arbeit aufgetragen :

Wärmeleitfähigkeit von Toluol (72)	$\lambda = 0.135\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Viskosität der Lösung	$\eta = 0.05\ Pa \cdot s$
Schergefälle	$G = 1000\ s^{-1}$
Spaltbreite	$d = 0.5\ mm$

Im Fall A ergibt sich ein parabolischer Temperaturgradient mit dem Maximum in der Spaltmitte. Für den Fall B nimmt die Temperatur von innen nach außen zu und erreicht ihren Maximalwert an der Rotorwand. Es wird angenommen, daß der wahre Temperaturgradient im Spalt zwischen den beiden nach Lösung A und B bestimmten größten Differenzen, ΔT_A und ΔT_B, liegt. In Abbildung IV.17 ist der aus Gl. IV.17 und IV.18 berechnete Mittelwert von ΔT_A und ΔT_B als Funktion des Schergradienten für beide Spaltbreiten (d=1.0 mm und d=0.5 mm) und für eine Viskosität η =0.05 Pas doppeltlogarithmisch aufgetragen. Man erkennt eine quadratische Abhängigkeit.

Für die maximale, mittlere Temperaturdifferenz im Spalt soll im Scherexperiment $\Delta T=1$ K zugelassen werden, da die Temperaturbestimmung selbst nur auf etwa ± 0.5 K genau ist (vgl. Abschnitt IV.1.). Nach Gl. IV.15 gilt für die Viskosität in diesem Zusammenhang die Proportionalität $\eta \sim G^{-2}$. Mit dem gewählten Parameter $\Delta T=1$ K wird aus Abbildung IV.17 die Proportionalitätskonstante graphisch ermittelt und es ergibt sich für die Abhängigkeit der Viskosität vom Schergradienten :

$$\eta\ /\text{mPas} < 4.50 \cdot 10^{8} \cdot G^{-2}/s^{2} \qquad \text{(für d=1.0 mm)} \qquad \text{(IV.19a)}$$

$$\eta\ /\text{mPas} < 1.80 \cdot 10^{9} \cdot G^{-2}/s^{2} \qquad \text{(für d=0.5 mm).} \qquad \text{(IV.19b)}$$

In Abbildung IV.18 ist diese Beziehung als Gerade C für beide Spaltbreiten aufgetragen. Ist bei gegebenem Gradienten die Viskosität der Lösung niedriger als der nach Gl. IV.19 bestimmte Wert, sollte der Temperaturgradient im Spalt nach dieser Abschätzung kleiner als $\Delta T=1$ K sein.

IV.4.4. Drehmomentbegrenzung

Das Scheren eines viskosen Mediums im Spalt der Rotationsküvetten erfordert eine Kraft, die im Fall dieser Anordnung von dem Gleichstrommotor auf den äußeren, rotierenden Zylinder übertragen wird. Das vom Motor maximal erreichbare Dauerdrehmoment stellt mithin eine weitere Begrenzung des Einsatzbereichs der Scherapparatur dar.

Für das auf die Zylinder bei Scherung der Lösung wirkende Drehmoment kann man schreiben (70) :

$$D = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot G \cdot d \cdot r_i^2 \cdot r_a \cdot h}{(r_a^2 - r_i^2)} \qquad \text{(IV.20)}$$

h : Füllhöhe der Flüssigkeit im Spalt
r_i : Stator - Radius (außen)
r_a : Rotor - Radius (innen)
η : Viskosität der Lösung
d : Spaltbreite
G : Schergradient .

Nach den Herstellerangaben der Fa. Dunker beträgt das maximale Dauerdrehmoment des für die Untersuchungen dieser Arbeit eingesetzten Motortyps GR 52.0/ TG 11 : $D_{max} = 0.15$ Nm. Aus Gl. IV.20 erhält man damit als Drehmomentbegrenzung des Einsatzbereichs für die Viskosität in Abhängigkeit vom Schergefälle :

$$\eta < \frac{D_{max} \cdot (r_a^2 - r_i^2)}{4\pi \cdot r_a \cdot h \cdot G \cdot d \cdot r_i^2} \qquad \text{(IV.21a)}$$

$$\eta \ /\text{mPas} < 8.29 \cdot 10^5 \cdot G^{-1}/\text{s} \quad (\text{für } r_i \simeq r_a) \ . \qquad \text{(IV.21b)}$$

Diese Beziehung ist als Gerade D in Abbildung IV.18 eingezeichnet.

IV.4.5. Begrenzung durch die niedrigste stabile Umdrehungsgeschwindigkeit

Regelungstechnisch bedingt läuft der Motor erst jenseits einer bestimmten Tachogeneratorspannung stabil mit gleichmäßiger Umdrehungsgeschwindigkeit. Diese kleinste, im Scherexperiment zugängliche Drehzahl U_{min} legt als letzte Begrenzung des Einsatzbereichs den niedrigst möglichen Schergradienten fest. Als minimale Drehzahl wurde für die Motor-Tachogeneratorkombination GR 52.0/ TG 11 gemessen: $U_{min} \sim 1 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$.
Mit Gl. IV.5 erhält man also für den Schergradienten :

$$G > \frac{2\pi \cdot U_{min} \cdot r_a}{d} \qquad \text{(IV.22a)}$$

$$G\ /s^{-1} > 1.51 \cdot d^{-1}\ /mm^{-1}. \qquad \text{(IV.22b)}$$

r_a : Rotor Radius (innen)
d : Spaltbreite

Diese von der Viskosität des Mediums im Spalt unabhängige Beziehung ist in Abbildung IV.18 als Gerade E für die beiden Spaltbreiten d=1.0 mm und d=0.5 mm aufgetragen.

In den Abschnitten IV.4.1. - IV.4.5. wurden für die Scherapparatur somit fünf konstruktionsbedingte Begrenzungen diskutiert, die den Einsatzbereich der Scherapparatur bezüglich Viskosität und Schergefälle festlegen. Die Abbildung IV.18 zeigt diesen Einsatzbereich für beide Küvettentypen (Spaltbreite d=1.0 mm und d=0.5 mm). Liegt bei einer gegebenen Viskosität des Mediums im Spalt der Schergradient innerhalb des von den Geraden A - E (Gl. IV.9, IV.13, IV.19, IV.20, IV.22) umfaßten Bereichs, so ist das Experiment unter den diskutierten Bedingungen (z.B. laminare Strömung, definierte Temperatur) durchführbar.

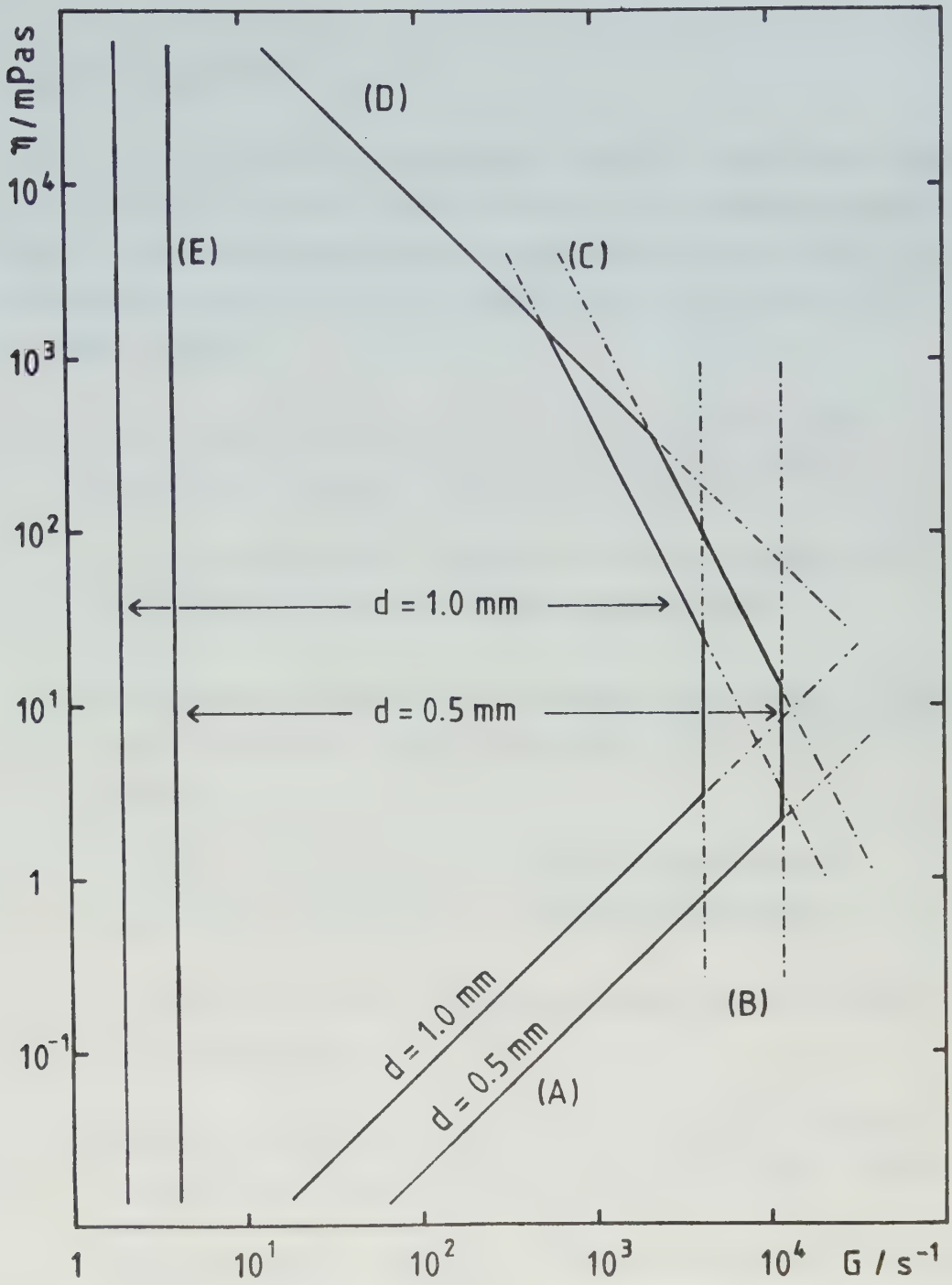


Abb. IV.18 : Darstellung des Einsatzbereichs der Scherapparatur (innerhalb des von den Geraden umfaßten Bereichs) für beide Spaltbreiten d. Aufgetragen ist die Viskosität η in Abhängigkeit vom Schergradienten G für :
A: Umschlag laminare in turbulente Strömung (Gl.IV.9)
B: Anstieg der Flüssigkeit im Spalt (Gl.IV.13)
C: Erwärmung der Flüssigkeit aufgrund der dissipierten Reibungsenergie (Gl.IV.19)
D: Drehmomentbegrenzung des Motors (Gl.IV.20)
E: Niedrigste stabile Drehgeschwindigkeit (Gl.IV.22).

IV.5. Zusammenfassung

Neutronenkleinwinkelstreuuntersuchungen mit der vorgestellten Scherapparatur haben gegenüber anderen Methoden (z.B. Strömungsdoppelbrechung, Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung, vgl. Kapitel III.) experimentelle Vorteile, die an dieser Stelle noch einmal kurz zusammengefaßt werden :

- Das Probenbehältermaterial Quarz ist transparent für Neutronen und zeigt eine geringe Untergrundstreuung.

- Bei der Durchstrahlung senkrecht zur Rotationsachse wird die Probe im konstanten Schergradienten erfaßt.

- Die laminare Strömung ist bei äußerem, rotierendem Zylinder stabil geschichtet und es können hohe Gradienten erreicht werden.

- Mit dem zweidimensionalen Detektor ist eine direkte Auswertung der anisotropen Streuintensität möglich.

- Der hohe Neutronenfluß ermöglicht geringe Meßzeiten bei guter Statistik.

- Mit der Kleinwinkelstreuung werden die molekularen Dimensionen in ruhender und in gescherter Lösung direkt erfaßt.

- Bei der NKWS-Untersuchung von Polymeren ist durch $^{1}H/^{2}H$-Substitution ein guter Kontrast gegeben, es können relativ kleine Molekulargewichte gemessen werden und die Konformationsveränderungen im Schergradienten können auf der Längenskala zwischen Trägheitsradius und Kettensegmentlängen bestimmt werden.

V. Abschätzung der experimentellen Bedingungen für das Scherexperiment mit Ergebnissen der Quasielastischen Licht- und Neutronenstreuung

V. Abschätzung der experimentellen Bedingungen für das Scherexperiment mit Ergebnissen der Quasielastischen Licht- und Neutronenstreuung

Bei Polymermolekülen im hydrodynamischen Feld ist die Segment-Relaxationszeit τ die charakteristische Größe für die mögliche Veränderung der Konformation gegenüber der Gleichgewichtskonformation der Kette in ruhender Lösung. Bei relativ schwachen Schergradienten G ist die Störung der Abstandsverteilung proportional $G \cdot \tau$ (60). Eine Betrachtung der Dynamik der Polymerkette erlaubt die Abschätzung der experimentellen Bedingungen, unter denen im NKWS-/ Scherexperiment Konformationsveränderungen beobachtet werden können.

Die Abbildung V.1 veranschaulicht den wechselseitigen Einfluß des Schergradienten G und der Relaxationszeit τ auf ein Kettensegment.

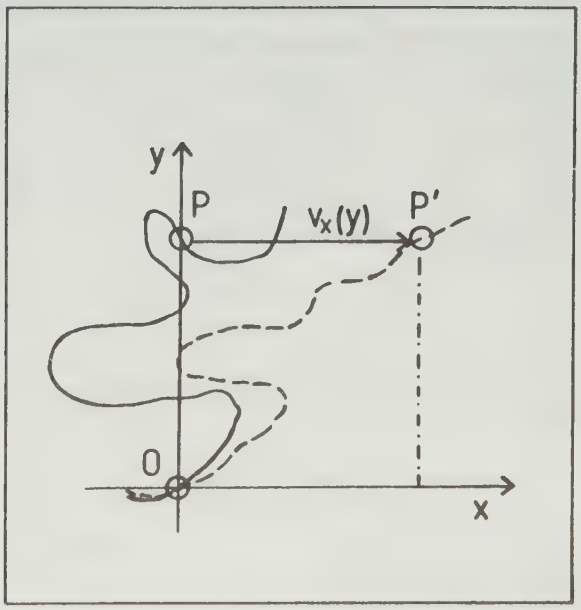


Abb. V.1: Schematische Darstellung des wechselseitigen Einflusses des Schergradienten G und der Relaxationszeit τ auf ein Kettensegment (siehe Text).

Im konstanten, transversalen Geschwindigkeitsgradienten v_x/y bewege sich der Punkt P (im Abstand y vom Ursprung zur Zeit t = 0) mit der Geschwindigkeit v(y) in x-Richtung. Der Schergradient $G=v_x/y$ ist der Kehrwert der Zeit t die für eine Verrückung $v(y)\cdot t=y$ von P nach P' nötig ist :

$$t = G^{-1} .$$

Diese Zeit wird mit der zugehörigen Segment-Relaxationszeit τ der Kette verglichen. Ist $t \leq \tau$, dann gilt $G\cdot\tau \geq 1$ und im Schergradienten ist eine permanente Deformation der Kette auf der Längenskala des Fadenendabstandes des Segmentes zu erwarten, die mit der Neutronenkleinwinkelstreuung beobachtet werden kann.

Quasielastische Licht- und Neutronenstreuexperimente an Polymeren messen die Korrelationsfunktion der Konformationsfluktuationen der Kette auf einer jeweils charakteristischen Längenskala. Die Neutronenstreuung (z.B. mit dem Spin-Echo-Spektrometer IN11 des ILL) beobachtet die Seg-

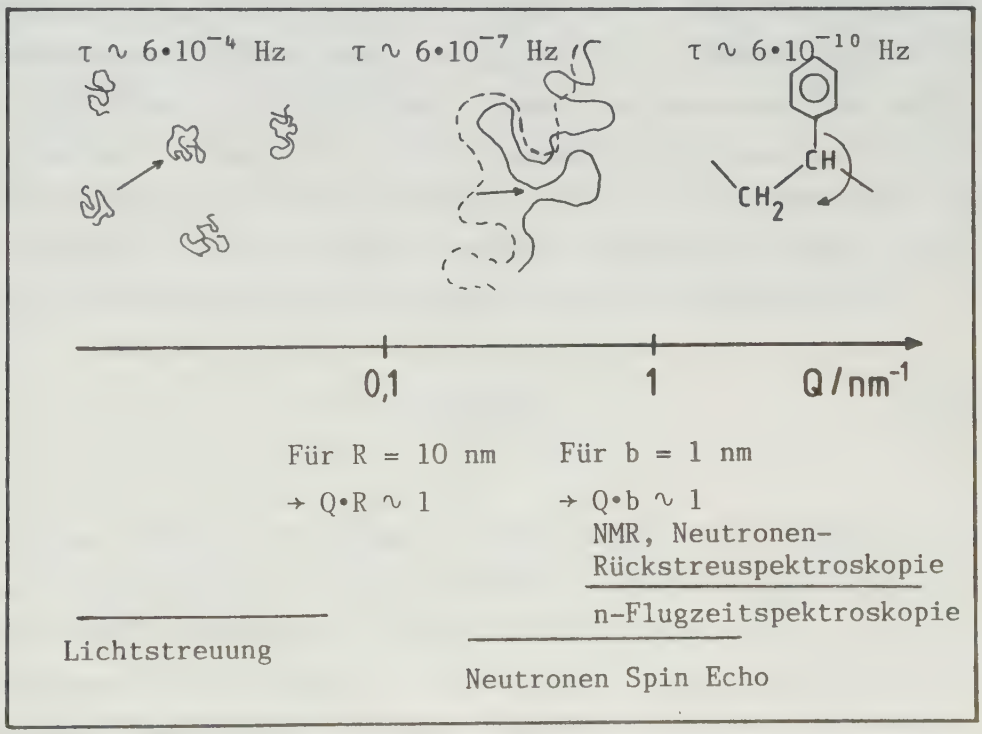


Abb. V.2 : Unterschiedliche Bereiche der molekularen Bewegungen einer Polymerkette.

mentbeweglichkeit im nm- ($R \cdot Q > 1$) und im ns- (τ) Bereich. Die Lichtstreuung erfaßt die translatorische Diffusion der gesamten Kette und nur bei sehr großen Molekülen auch die längste Mode der Segmentdiffusion im µm- und ms-Bereich. In Abbildung V.2 sind die unterschiedlichen Bereiche der molekularen Bewegungen einer Polymerkette mit den typischen Relaxationszeiten τ und reziproken Dimensionen Q schematisch dargestellt. (Die numerischen Werte entsprechen einer Kette mit dem Trägheitsradius R=10 nm und dem statistischen Fadenelement b=1 nm in einem Lösungsmittel mit der Viskosität η=0.56 mPas (77)).

Zusammen mit den theoretischen Vorhersagen für die erste Kumulante der Korrelationsfunktion (78) folgt aus den quasielastischen Experimenten ein grobes Bild der Q-abhängigen Dynamik einer einzelnen Polymerkette in verdünnter Lösung. In Abbildung V.3 sind die aus der Literatur zugänglichen, experimentell bestimmten Relaxationszeiten von Polystyrol in Abhängigkeit vom Impulsübertrag Q aufgetragen.

Die durchgezogene Kurve 1 zeigt die Ergebnisse der quasielastischen Neutronenstreuung an Polystyrol in Benzol (77). Die Ergebnisse der quasielastischen Lichtstreuung an Polystyrol in Toluol, $M_w = 1.7 \cdot 10^7$ g/mol (79), sind als durchgezogene Kurve 2 eingetragen. Die gestrichelte Gerade 3 zeigt eine Abschätzung aus der Messung der Translationsdiffusionskonstanten D von Polystyrol in Toluol, $M_w = 3 \cdot 10^5$ g/mol (80) mit $\tau = 1/(D \cdot Q^2)$. Die gestrichelte Gerade zwischen den Kurven 1 und 2 ist eine Extrapolation nach der theoretischen Beziehung (78) :

$$\tau = \text{const} \cdot \frac{\eta}{kT \cdot Q^3} \quad . \qquad \text{(V.1)}$$

Bei kleinen Q-Werten und langen Relaxationszeiten τ dominiert die Brownsche Diffusion des gesamten Moleküls (charakterisiert durch die molekulargewichtsabhängige Translationsdiffusionskonstante D) und die Relaxationszeit folgt einem Q^{-2} -Verhalten. Bei größeren Q-Werten, dem sogenannten Zimm-Bereich, spiegelt die Relaxationszeit die interne Ket-

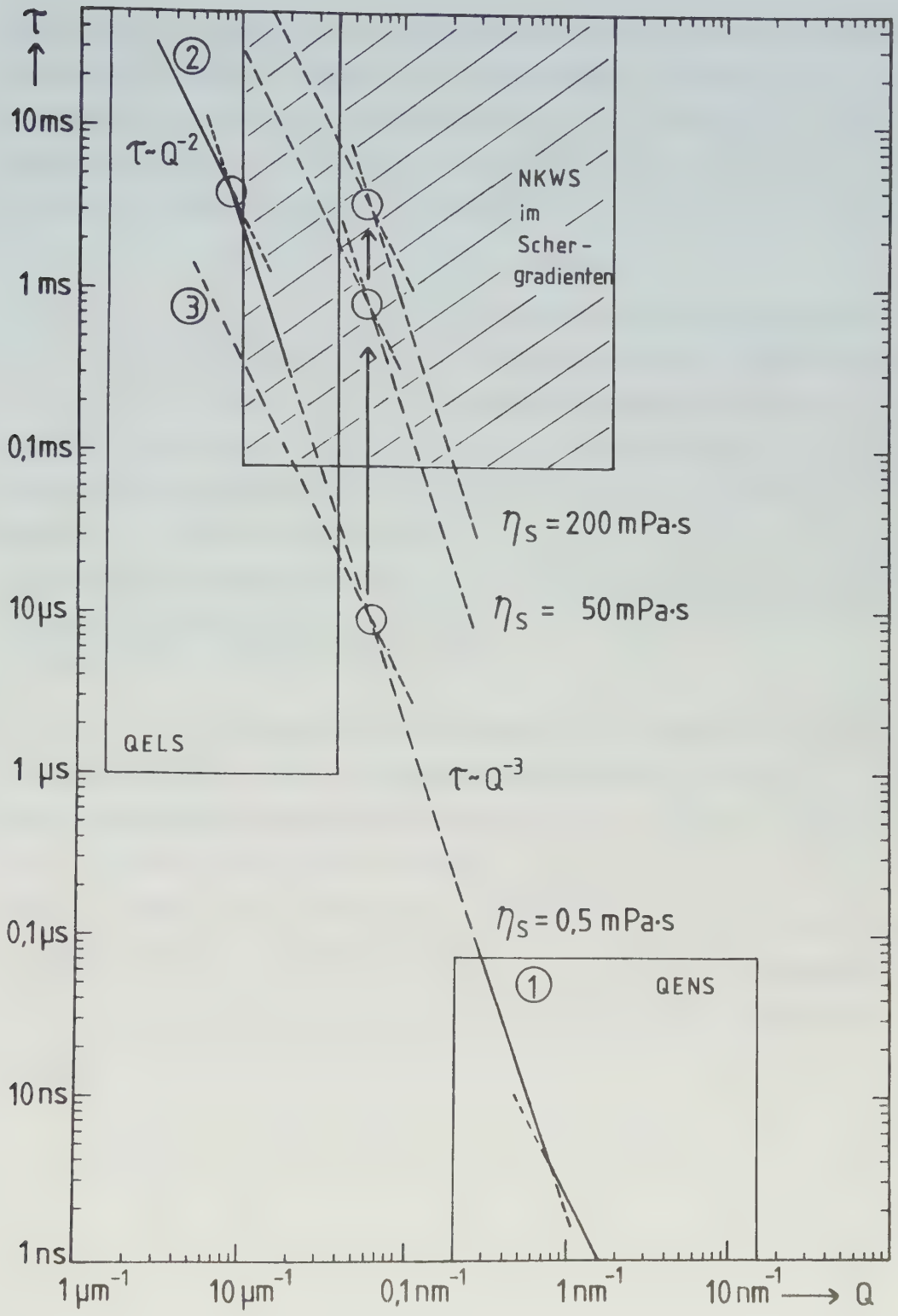


Abb. V.3 : Relaxationszeiten eines gelösten Polystyrol-Moleküls in Abhängigkeit vom Impulsübertrag Q (Erläuterungen siehe Text). Der Meßbereich des NKWS-/ Scherexperimentes ist schraffiert gekennzeichnet.

tenbewegung wider und gehorcht einem charakteristischen, molekulargewichtunabhängigen Q^{-3}-Gesetz. Bei noch größeren Q-Werten und kleineren Relaxationszeiten weicht τ wieder von der Q^{-3}-Abhängigkeit ab und folgt erneut einem Q^{-2}-Verhalten. Dieser Bereich ist durch den Einfluß der lokalen Struktur auf der Monomerebene des Moleküls charakterisiert (77).

Der mit dem Scherexperiment erfaßbare Raum/ Zeit-Bereich ist einerseits durch den maximal erreichbaren Schergradienten, $1/\dot{G}=t$ und andererseits durch den Q-Bereich der Neutronenkleinwinkelstreukamera ($0.01 \leq Q/nm^{-1} \leq 2$) definiert (in Abb. V.3 schraffiert gezeichnet). Die durch Kreise markierten Übergangsregionen im τ/Q-Diagramm zwischen dem Q^{-2}- und dem Q^{-3}-Verhalten kennzeichnen die längste Zimm-Mode τ der intramolekularen Segmentbewegung auf der Längenskala des Gesamtmoleküls ("Atmung der Kette") und den Q-Bereich, in dem im NKWS-Experiment der Trägheitsradius bestimmt wird ($Q \sim R^{-1}$).

Mit diesen Informationen über die Dynamik der Polymerkette können das Molekulargewicht und die Lösungsmittelviskosität so ausgewählt werden, daß die experimentellen Voraussetzungen für die Scheruntersuchung mit $\dot{G} \cdot \tau \geq 1$ erfüllt sind. Die Abbildung V.3 zeigt am Beispiel des Polystyrol, $M_w = 3 \cdot 10^5$ g/mol, die Verlagerung der intramolekularen Relaxation in den Meßbereich des Scherexperimentes (Pfeile in Abb. V.3) durch eine Erhöhung der Lösungsmittelviskosität von $\eta = 0.5$ mPas (Lösungsmittel Toluol) auf 50 mPas oder 200 mPas (Lösungsmittel Oligostyrol + Toluol).

VI. Auswertung der isotropen und anisotropen, zweidimensionalen Streudaten

VI. Die Auswertung der isotropen und anisotropen zweidimensionalen Streudaten

VI.1. Die Streuintensität im NKWS-Experiment

In NKWS-Untersuchungen verdünnter Polymerlösungen wird die elastische, kohärente Streuintensität Y als Funktion des Impulsübertrages Q und der Konzentration ρ_2 des gelösten Polymeren beobachtet (9). Für die auf dem zweidimensionalen Detektor gemessene Streuintensität gilt :

$$Y = f(Q,\rho_2) = \frac{Y_o}{L^2} \cdot \Delta A \cdot D \cdot T \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q,\rho_2) \qquad \text{(VI.1)}$$

mit:

$Q = (4\pi/\lambda)\sin\theta/2$	Impulsübertrag beim Streuvorgang
θ	Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl
λ	Wellenlänge der Neutronen
Y_o	Primärstrahlintensität
ΔA	Blendenfläche vor der Probe
D	Dicke der Probe
$T = \exp(-\Sigma \cdot D)$	Transmission der Probe
Σ	Raumschwächungskoeffizient der Probe ≙ Gesamtstreuquerschnitt der Probe bei Neutronenstreuung
L	Abstand Probe-Detektor, $L \gg D$
$d\Sigma/d\Omega$	differentieller Streuquerschnitt der Probe pro Volumenelement ≙ Streuwahrscheinlichkeit für die Streuung eines Neutrons aus dem Volumenelement in den Raumwinkel Ω.

Y_o, λ, L und Q sind durch die gegebene experimentelle Konfiguration an der Kleinwinkelstreukamera festgelegt. ΔA und D sind experimentelle Parameter des Probenbehälters (Rotationsküvetten).

Die Größen T und $d\Sigma/d\Omega$ sind charakteristische Parameter für das zu untersuchende Polymer/ Lösungsmittelsystem.

Zur Erläuterung des Zusammenhangs zwischen der auf dem Detektor registrierten Intensität und dem differentiellen Streuquerschnitt der Probe im Kleinwinkelstreuexperiment dient die folgende Abbildung VI.1 .

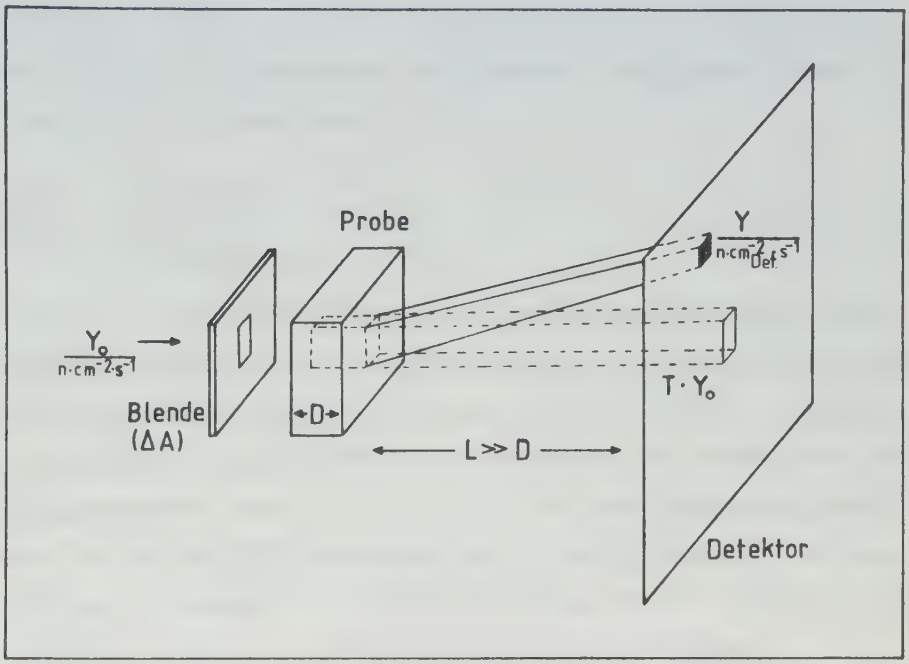


Abb. VI.1: Schematische Darstellung des Streuvorgangs im Kleinwinkelstreuexperiment (Zeichnung nicht maßstabsgerecht).

Zur Bestimmung des differentiellen Streuquerschnitts $d\Sigma/d\Omega$ in absoluten Einheiten ($cm^{-1}\cdot sterad^{-1}$) wird die von der Probe gestreute Intensität mit einer Standardprobe normiert. Die ideale Voraussetzung für eine solche Normierung wäre eine Substanz, die lediglich inkohärente, winkelunabhängige Streuung verursacht. In guter Näherung wird diese Anforderung von Wasser erfüllt (81) und die Streuintensitäten dieser Untersuchung werden mit einer H_2O Standardprobe der Dicke 1 mm (Hellma-Küvetten) bei T=25°C geeicht.

Unter der Annahme einer homogenen Streuung ($1 - T_{H_2O}$) der Wasserprobe im ganzen Raum 4π würde für die Streuintensität pro Detektorzelle gelten :

$$Y_{H_2O} = \frac{Y_o}{L^2} \cdot \Delta A \cdot \frac{(1-T_{H_2O})}{4\pi} \quad . \qquad \text{(VI.2)}$$

Tatsächlich muß jedoch eine Korrektur mit einem wellenlängenabhängigen, empirischen Faktor $g(\lambda)$, der inelastische und mehrfach gestreute Anteile in der H_2O-Streuung berücksicht, erfolgen. Danach ergibt der Vergleich mit Gleichung VI.1 :

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{1mm}_{H_2O} = \frac{(1-T_{H_2O})}{4\pi \cdot D_{H_2O} \cdot T_{H_2O}} \cdot g(\lambda) \, . \qquad \text{(VI.3)}$$

$(d\Sigma/d\Omega)^{1mm}_{H_2O}$ ist der effektive differentielle Streuquerschnitt einer 1 mm dicken Wasserprobe in absoluten Einheiten, T_{H_2O} ist die experimentell bestimmte Transmission der Probe und D_{H_2O} ist gleich 1 mm ihrer Dicke. Der Parameter $g(\lambda)$ wird durch Eichmessungen an Proben mit bekanntem Molekulargewicht ermittelt (81). In der vorliegenden Untersuchung werden Werte aus NKWS Messungen an Polyethylenoxid /D_2O und Polystyrol/ Toluol verwendet (82). Die Abbildung VI.2 zeigt die interpolierten Ergebnisse für $g(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge.

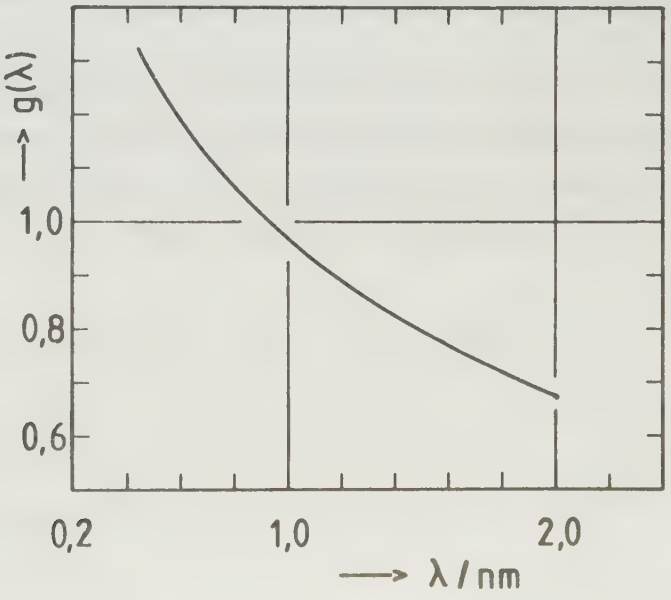


Abb. VI.2 :
Korrekturfaktor $g(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Neutronenwellenlänge λ.

Verknüpft man die Gleichung VI.2 mit Gleichung VI.1, so erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt der Polymerprobe nach Umformung das Resultat :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{Y/(D \cdot T)}{Y_{H_2O}/(D_{H_2O} \cdot T_{H_2O})} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{1mm}_{H_2O} \quad . \qquad \text{(VI.4)}$$

Die Transmissionen der Polymer- und Wasserprobe werden im Primärstrahlbereich als Verhältnis von Proben- zur Leerzellenintensität bestimmt. Mit der im Abschnitt VI.3. erläuterten Datenverarbeitung werden die experimentellen Intensitäten von Polymerlösung und Wasserstandard bezüglich unterschiedlicher Dicke, Transmission und Meßzeit aneinander angepaßt. Von der Streuintensität der Polymerlösung und dem reinen Lösungsmittel werden in der Auswertung zunächst die Untergrund- und Leerzellenstreuung subtrahiert, bevor auf die Wasserstreuung normiert wird. Als Normierungsfaktor wird der experimentell bestimmte, effektive Streuquerschnitt von Wasser $(d\Sigma/d\Omega)^{1mm}_{H_2O}$ (Gl. VI.3) verwendet. Nach anschließender Subtraktion der entsprechend normierten Streuintensität des reinen Lösungsmittels folgt schließlich der differentielle Streuquerschnitt des Polymers $d\Sigma/d\Omega$.

VI.2. Die Konformationsanalyse für den Bereich kleiner Impulsüberträge

Bei verdünnten Polymerlösungen kann die Konzentrations- und die Winkelabhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts $d\Sigma/d\Omega$ mit der Zimm-Gleichung behandelt werden (siehe Gl.II.7). Im Fall von Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung erlaubt die Auftragung von

$$\left(\frac{K \cdot \rho_2}{d\Sigma/d\Omega}\right)^{0.5} \text{ gegen } (\text{const.} \cdot Q^2 + \rho_2) \quad , \text{ mit } K = \frac{\Delta^2 b}{N_L}$$

(Wurzelauftragung (21, 22)) eine simultane Extrapolation auf Impulsübertrag Q=0 und auf Konzentration ρ_2=0, in Analogie zur Zimm-Auswertung für Polymere mit größerer Uneinheitlichkeit (18).

Für den Konzentrationszweig einer solchen Auftragung (Q=0) gilt die Gleichung :

$$\lim_{Q\to 0} \left(\frac{K\cdot\rho_2}{d\Sigma/d\Omega}\right)^{0.5} = \frac{1}{M^{0.5}}\cdot(1+A_2\cdot M_w\cdot\rho_2) \quad . \qquad \text{(VI.9)}$$

Aus der Steigung wird der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 bestimmt. Der Winkelzweig (ρ_2=0) ist gegeben durch :

$$\lim_{\rho_2\to 0} \left(\frac{K\cdot\rho_2}{d\Sigma/d\Omega}\right)^{0.5} = \frac{1}{M^{0.5}}\cdot\left(1+\frac{\langle R^2\rangle_z\, Q^2}{6}\right) \quad . \qquad \text{(VI.10)}$$

Aus dessen Anfangssteigung folgt das z-Mittel des Trägheitsradius des Gelösten $\langle R\rangle_z$. Aus dem gemeinsamen Ordinatenabschnitt beider Geraden folgt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w.

VI.3. Die isotrope und anisotrope Datenauswertung

Die auf dem zweidimensionalen Detektor registrierte Streuintensität einer Probe wird als Multidetektor-Spektrum der 4K = 4096 Zellen (64 cm x 64 cm) in Form einer Matrix gespeichert. Die Datenverarbeitung erfolgt mit dem DEC-10 Rechnersystem des Instituts Laue-Langevin. Ausgehend von den existierenden, isotropen Auswerteprogrammen (83) wurden entsprechende Programme (FORTRAN) für eine anisotrope Auswertung der Streuintensität im Scherexperiment entwickelt.

Die Abbildung VI.3 zeigt ein typisches Beispiel für das unkorrigierte, zweidimensionale Detektorstreubild einer Polystyrollösung der Konzentration ρ_2=6 mg/cm^3 in Ruhe (G=0 s^{-1}, Abb. VI.3a)) und im Schergradienten (G=400 s^{-1}, Abb. VI.3b)) durch Auftragung der Linien gleicher Intensität (Contour-Plot). Die Isointensitätslinien sind im Fall der ruhenden Lösung Kreise. Im Unterschied dazu zeigen die Isointensitätslinien der gescherten Lösung elliptische Symmetrie.
In der Detektorrichtung senkrecht zur Strömungsrichtung im Spalt der

Rotationsküvetten ($\perp$) liegen die langen Achsen der Ellipsen. Deren Längen sind qualitativ identisch mit den Durchmessern der entsprechenden Kreise im Fall der ruhenden Lösung.

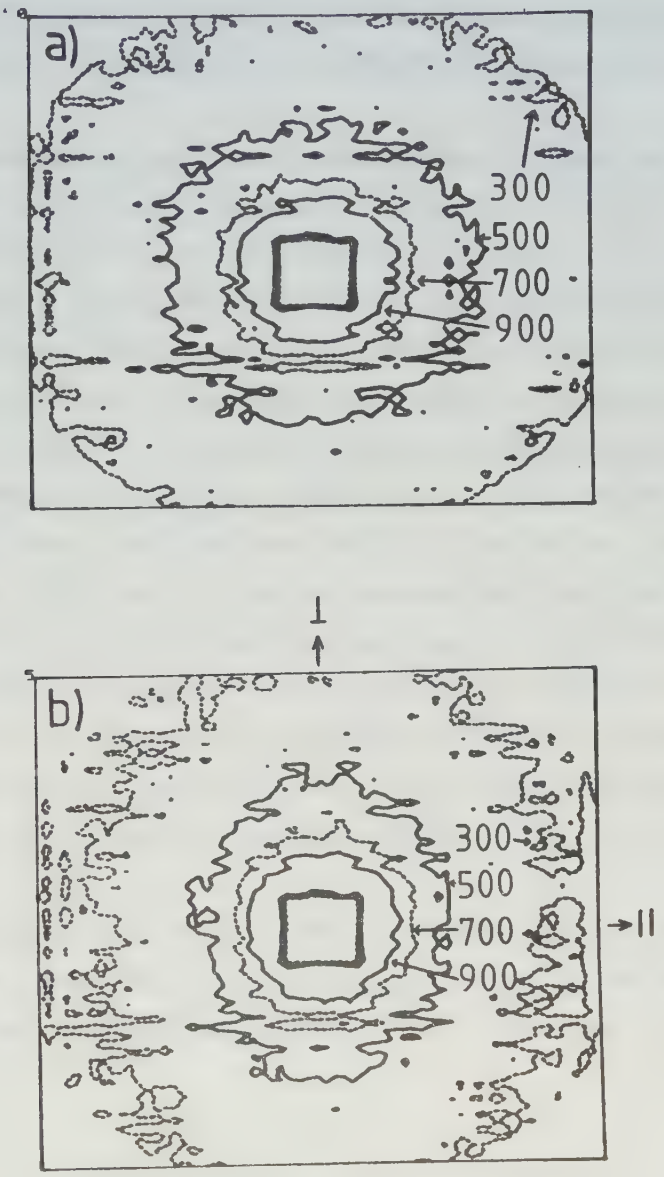


Abb. VI.3 : Typisches, unkorrigiertes Streubild (Contour-Plot) einer Polystyrollösung (M_w=3·10^5 g mol^{-1}, ρ_2=6 mg·cm^{-3} η_{LM}=0.20 Pas, Lösungsmittel 80 % Oligostyrol + Toluol) : a: in Ruhe, b: im konstanten Schergradienten G=400 s^{-1}. (Isointensitätslinien für 300, 500, 700 und 900 registrierte Impulse).

In der Detektorrichtung parallel zur Strömungsrichtung (||) erkennt man im Vergleich mit der ruhenden Lösung deutlich kleinere Achsen. In dieser Richtung fällt die Streuintensität mit dem Detektorradius $r \sim Q$ schneller ab, als in der Richtung $\perp$. Das unkorrigierte, anisotrope Streubild des in Abbildung VI.3b gezeigten Beispiels ist mit mehr oder weniger stark ausgeprägter elliptischer Symmetrie charakteristisch für die Streubilder der untersuchten Polymerlösungen im Schergradienten.

Das im folgenden dargestellte Auswertungsverfahren wird auf die isotropen und anisotropen Streudaten angewendet. Zunächst werden bestimmte Detektorzellen mit einem Maskierungsprogramm von einer weiteren Analyse ausgeschlossen. Für jedes 4096-Zellen Streubild wird der Bereich des Primärstrahls in der Mitte des Detektors mit einem Rechteck maskiert. Um die beiden Detektorrichtungen senkrecht und parallel zur Strömungsrichtung ($\perp$ und || , siehe Abb.IV.10) wird bei jedem Spektrum eine Reihe sektorenförmiger Masken mit abnehmendem Azimutalwinkel $\Phi_{\perp}$ und $\Phi_{||}$ gesetzt. Der Winkel variiert von $\Phi=180^{\circ}$ (alle Zellen, bis auf den Bereich des Primärstrahls werden ausgewertet) in Schritten von 15° bis $\Phi_{\perp,||}=30^{\circ}$. Jedes für die weitere Analyse benötigte Spektrum (Polymerlösung, reines Lösungsmittel, Leerzelle, Untergrund und Wasser-Standard) wird somit 19-mal mit unterschiedlichen Sektormasken kopiert (1. Kopie: gesamtes Detektorbild, bis auf den Primärstrahl, $\Phi=180^{\circ}$, je 9 Kopien für die Azimutalwinkel $150^{\circ} \leq \Phi_{\perp,||} \leq 30^{\circ}$).

Bei jedem derart maskierten Spektrum werden die im Streuexperiment registrierten Intensitäten für einen konstanten Detektorradius r in Schritten von $\Delta r=1$ cm, regruppiert. Zwischen r und Q gilt der Zusammenhang

$$Q = (4\pi/\lambda)\cdot\sin\theta/2 \quad , \quad \text{mit } \theta = \text{arctg } (r/L)$$

aus dem die radial gemittelte Streuintensität Y als Funktion von Q berechnet wird. Im Anschluß an die radiale Mittelung für alle Spektren

und alle Masken erfolgen die üblichen Korrekturen (Subtraktion des Untergrundes und der Leerzellenstreuung) für alle 19 Kopien des Lösungsspektrums mit den entsprechend maskierten Untergrund- und Leerzellenspektren. Anschließend wird für jede Maske das korrigierte Lösungsspektrum durch das entsprechend maskierte und korrigierte Spektrum der zur Kalibrierung der Streuintensität benötigten Standard-Wasserprobe dividiert. Nach Subtraktion des korrigierten Lösungsmittelspektrums erhält man schließlich (vgl. Abschnitt IX.1) den absoluten Streuquerschnitt des Polymers $d\Sigma/d\Omega = f(Q, \rho_2, \Phi_{\perp,||})$ für jede Konzentration ρ_2 und für jeden Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,||}$.

Im Fall der anisotropen Streuung der gescherten Lösungen ist der Streuquerschnitt in den Detektorrichtungen parallel und senkrecht zur Strömungsrichtung relevant. Es wird deshalb der aus dem beschriebenen Verfahren resultierende, winkelabhängige Streuquerschnitt der unterschiedlich maskierten und korrigierten Spektren jeder Lösung für jeden Q-Wert auf den Azimutalwinkel $\Phi_{\perp} = 0$ und $\Phi_{||} = 0$ linear extrapoliert. Die so erhaltenen, absoluten Streuquerschnitte für die beiden Detektorrichtungen $\perp$ und $||$ werden in Wurzelauftragungen dargestellt (siehe Abschnitt VI.2).

Die Konformationsparameter des Polymersystems, das z-Mittel des Trägheitsradius $\langle R^2 \rangle_z^{0.5}$, das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w und der zweite Virialkoeffizient A_2 folgen nach der Extrapolation auf $Q=0$ und auf $\rho_2 = 0$, gemäß den Gleichungen VI.9 und VI.10 aus der graphischen Auswertung. Das gesamte Auswertungsverfahren ist in Abbildung VI.4 noch einmal im Überblick dargestellt.

Bei den isotropen Spektren (Lösung in Ruhe, $G=0\ s^{-1}$) wird sowohl der aus dem gesamten Detektorstreubild ($\Phi = 180°$, Maskierung des Primärstrahlbereichs) resultierende Streuquerschnitt $(d\Sigma/d\Omega)_{iso}$ als auch der aus der linearen Extrapolation folgende Streuquerschnitt $(d\Sigma/d\Omega)_{\perp,||}$ zum Vergleich mit den anisotropen Spektren ausgewertet.

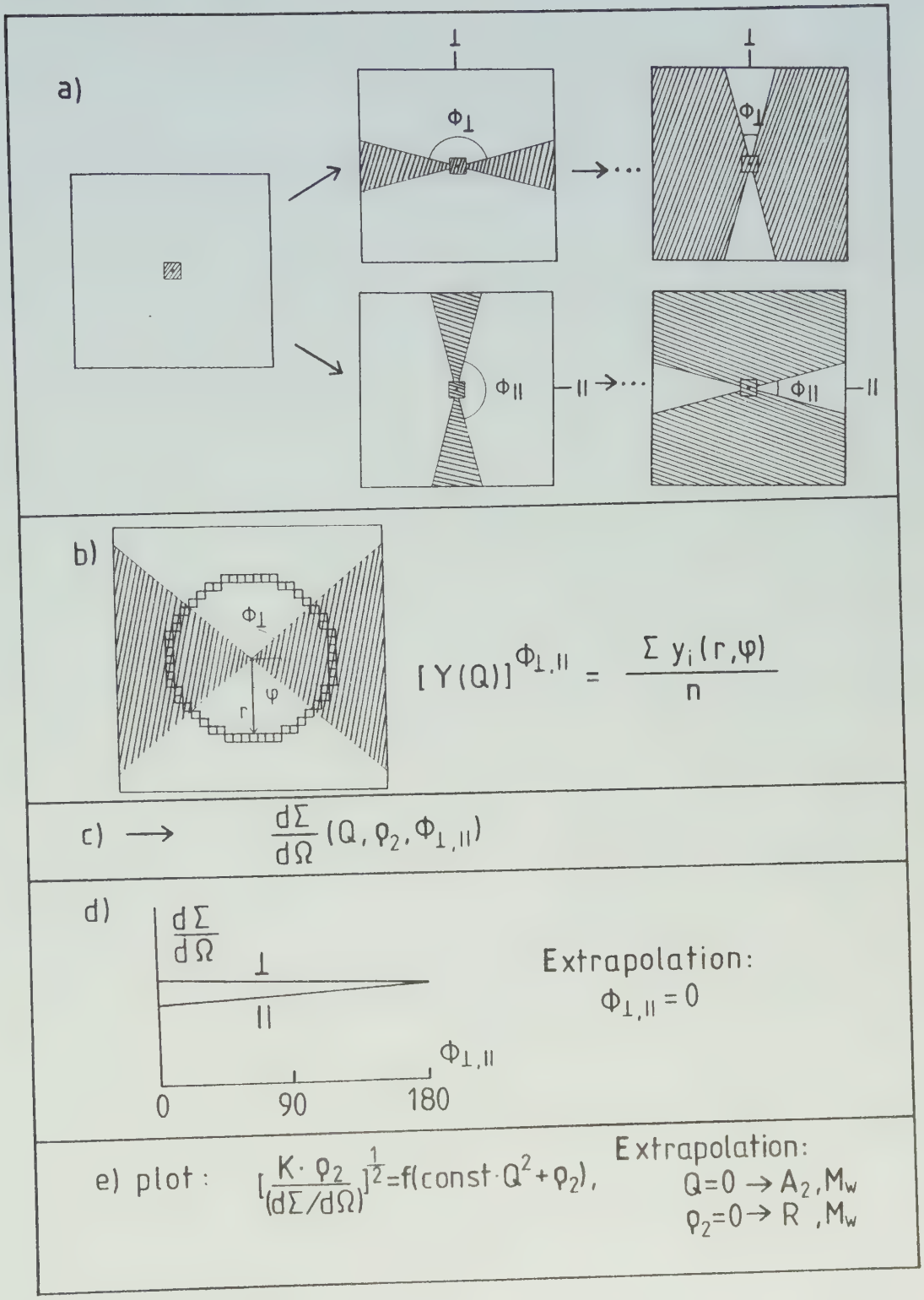


Abb. VI.4: Zusammenfassende Darstellung des Auswertungsverfahrens im NKWS-/Scherexperiment.

VII. Experimentelle Parameter der NKWS-Untersuchungen

VII. Experimentelle Parameter der NKWS-Untersuchungen im Schergradienten

VII.1. Charakterisierung des Polymer-/ Lösungsmittelsystems

Die Bestimmung der Konformationsparameter von Polymeren mit Neutronenstreuexperimenten basiert auf dem hohen Kontrast zwischen Wasserstoff und Deuterium bei der kohärenten Neutronenstreuung, wenn die Komponenten des Polymer-/ Lösungsmittelsystems entsprechend substituiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird als Beispiel für ein flexibles Fadenmolekül vollständig deuteriertes d-8 Polystyrol in verdünnter Lösung im protonierten Lösungsmittel untersucht.

Die Polymerpräparate mit unterschiedlichem Molekulargewicht wurden freundlicherweise von Dipl. Chem. G. Zimmer und Dipl. Chem. M. Antonietti, Institut für physikalische Chemie, Universität Mainz, zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um anionisch polymerisiertes d-8-Styrol (FLUKA, mind. 99 Atom-% ^2H) mit einer für dieses Verfahren charakteristisch engen Molekulargewichtsverteilung (84). Insgesamt wurden drei verschiedene Proben eingesetzt, deren Molekulargewichte und Uneinheitlichkeiten aus GPC-Messungen bekannt waren (85) :

1. PS d-8 M_w =160000 (±5 %) g/mol, U ≦ 0.0625
2. PS d-8 M_w =280000 (±10 %) g/mol, U ≦ 0.1614
3. PS d-8 M_w =500000 (±10 %) g/mol, U ≦ 0.1081.

Ausgehend von den im Kapitel V. dargestellten Überlegungen war anzunehmen, daß in den mit der Scherapparatur erreichbaren Gradienten bei verdünnten Lösungen dieser Molekulargewichte in niedrigviskosen Lösungsmitteln (Toluol) keine Scherdeformation aufgrund der intramolekularen Segmentrelaxation zu beobachten sein dürfte. Tatsächlich wurde in einem ersten Testexperiment keinerlei Anisotropie im Streuverhalten einer verdünnten Lösung von Polystyrol, $M_w = 1.8 \cdot 10^6$ g/mol in d-Toluol, $\rho_2 = 1.1$ mg/cm^3 in einem Schergradienten $G = 3000$ s^{-1} festgestellt.

Zur Erhöhung der Lösungsmittelviskosität wurde als Lösungsmittel deshalb eine Mischung von Oligostyrol in Toluol gewählt. Diese Mischung ist für Polystyrol ein gutes Lösungsmittel ($A_2 > 0$), wenn auch von schlechterer Qualität als reines Toluol. Das oligomere Styrol wurde von der Firma Pressure Chemicals Co, Pittsburgh, Pa, USA, bezogen und hat ein Molekulargewicht M_w=800 g/mol bei einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n=1.14 (86). Die Mischung erfolgte mit p.a.-Toluol (PROLABO, Paris).

Die Viskosität η_{LM} der Mischung ist mit der Wahl der Zusammensetzung in einem breiten Bereich bis mehrere hundert mPas bequem einstellbar. Mit einem Rotationsviskosimeter HAAKE-Viscometer NV 50/ 500 wurde die Viskosität in Abhängigkeit vom Oligostyrol-Gehalt im Bereich 0 bis 80 Gewichts-% bestimmt, das Ergebnis ist in Abbildung VII.1 aufgetragen.

Die Viskositätsbestimmung mit dem Viscometer NV 50/ 500 erfolgt in einer Meßeinrichtung mit koaxialen Zylindern und Doppelspalt nach dem Couette-Prinzip mit einer Genauigkeit von ±5-10 %. Die Eichfaktoren einer Kalibrierungsmessung mit Eichlösungen definierter Viskosität wurden von Dr. H. Krämer, Institut für physikalische Chemie, Universität Mainz, übernommen. Mit dem Gerät wird die auf den nichtrotierenden Zylinder wirkende Schubspannung in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl des rotierenden Zylinders gemessen. Aus den resultierenden Fließkurven τ=f(Schergradient) ist zu entnehmen, daß sich die Mischungen Oligostyrol/ Toluol unter Schereinfluß wie reinviskose (Newtonsche) Flüssigkeiten verhalten. (Die Fließkurve einer reinviskosen Substanz ist im linearen Koordinatensystem eine Gerade durch den Ursprung). Die Abbildung VII.2 zeigt als Beispiel die Fließkurve der Mischung 70 Gew.% Oligostyrol in Toluol τ/G=0.033 Pas im Schergradienten bis G = 4000 s^{-1} (T=25 ° C).

Als Lösungsmittel für das d-8 Polystyrol wurden im Scherexperiment die folgenden Zusammensetzungen verwendet (vgl. Abb. VII.1) :

1. 73.5 Gew.% Oligostyrol/ Toluol, η_{LM} =0.05 Pas
2. 80.0 Gew.% Oligostyrol/ Toluol, η_{LM} =0.20 Pas.

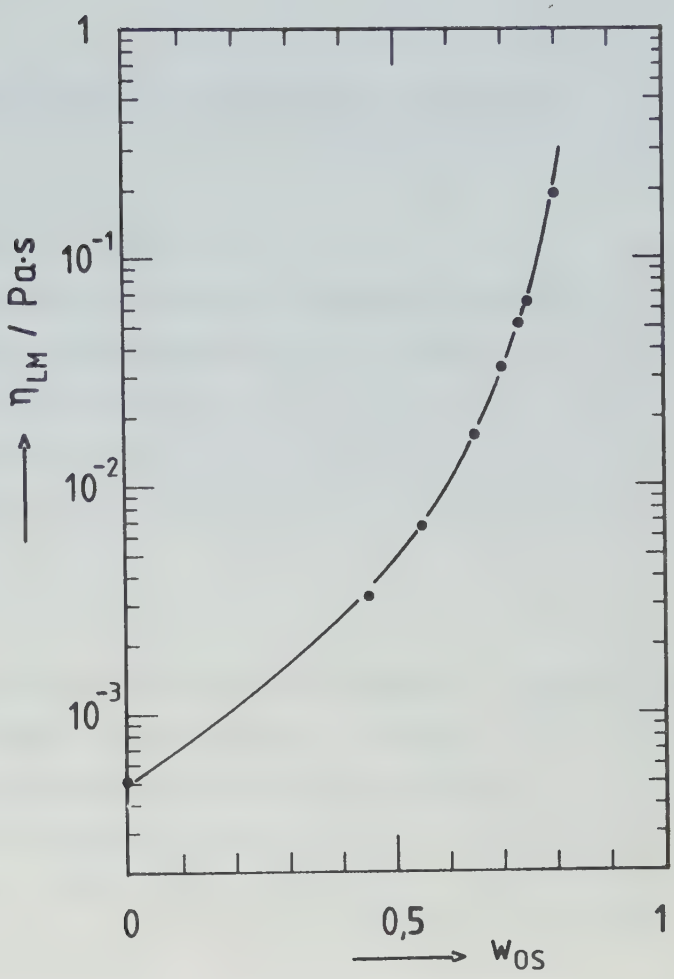


Abb. VII.1 : Viskosität η_{LM} von Oligostyrol/ Toluol-Mischungen in Abhängigkeit des Oligostyrol-Gehaltes w_{OS} (T=25°C).

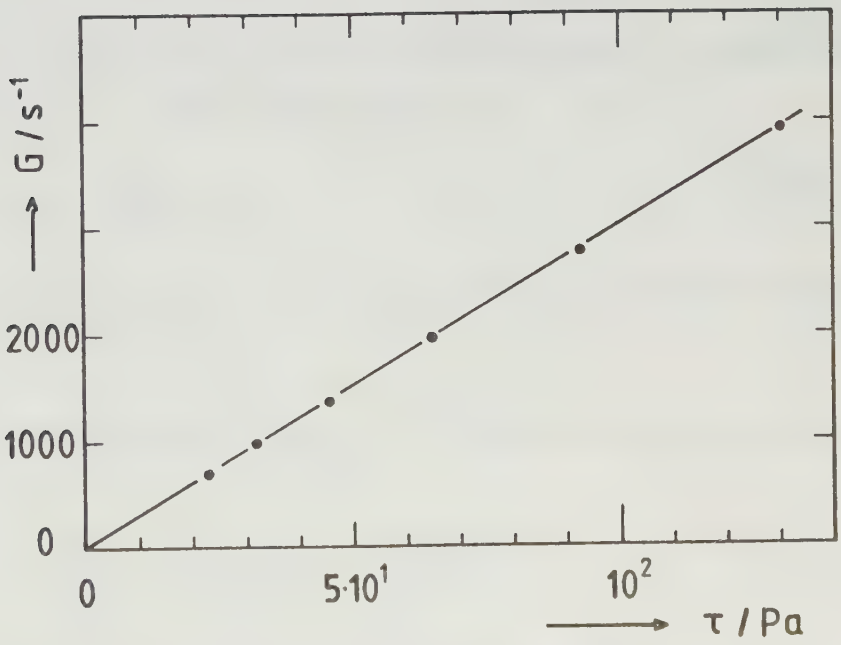


Abb. VII.2 : Fließkurve der Mischung 70 % Oligostyrol in Toluol: τ/G = 0.033 Pas (T=25°C).

Für die NKWS-Untersuchungen wurden hochverdünnte Lösungen im Konzentrationsbereich

$$1.5 \leq \rho_2 \,/\mathrm{mg \cdot cm^{-3}} \leq 8.0$$

angesetzt. In jedem Experiment wurde eine Konzentrationsreihe, bestehend aus drei, bzw. vier Proben gemessen. Es war somit möglich, auf die Konzentration $\rho_2=0$ zu extrapolieren und die Streukurve des isolierten Polystyrol-Moleküls (Gl. VI.10) zu bestimmen, als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Nullwinkelstreuung (Q=0) zu untersuchen (Gl. VI.9).

Zur genauen Bestimmung der Konzentration des Gelösten ρ_2 aus der Einwaage muß die mittlere Dichte der Lösungen $\bar{\rho}$ bekannt sein. Zur Bestimmung des Kontrastes (spezifische Überschußstreulänge) Δb ist die Kenntnis der Dichte des reinen Lösungsmittels ρ_1^o und des partiellen, spezifischen Volumens des Gelösten bei unendlicher Verdünnung v_2^∞ erforderlich. ρ_1^o und v_2^∞ werden aus Dichtemessungen der Lösungen verschiedener Konzentration erhalten.

Bei geringen Konzentrationen kann die mittlere Dichte in einer Reihe entwickelt werden und es gilt näherungsweise :

$$\bar{\rho} = \rho_1^o + \left(\frac{\partial\bar{\rho}}{\partial\rho_2}\right)\cdot\rho_2 \qquad \text{(VII.1)}$$

(Index 1 bezieht sich auf das reine Lösungsmittel und Index 2 auf das Gelöste).

Für das partielle spezifische Volumen v_2^∞ läßt sich die folgende Beziehung ableiten (87) :

$$v_2^\infty = \lim_{\rho_2 \to 0} v_2 = \frac{1}{\rho_1^o}\cdot\left(1-\frac{1}{\rho_1^o}\left(\frac{\partial\bar{\rho}}{\partial w_2}\right)^\infty\right) \qquad \text{(VII.2)}$$

mit $w_2 = \dfrac{m_2}{m_1+m_2}$ Massenbruch der Einwaage des Gelösten.

Aus dem bei genügend kleinen Konzentrationen ρ_2 linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen mittleren Dichte der Lösungen $\bar{\rho}$ und dem Massenbruch der Einwaage an Gelöstem w_2 erhält man die Dichte des reinen Lösungsmittels ρ_1^o aus dem Ordinatenabschnitt, sowie das partielle, spezifische Volumen v_2^∞ mit Gl. VII.2 aus der Steigung der Geraden in einer entsprechenden Auftragung.

Die Dichtemessungen erfolgten mit der digitalen Präzisions-Dichtemeßeinrichtung DMA (externe Meßzelle DMA 601 M (0.3 ml)) der Firma Paar. Die Dichtebestimmung beruht auf der Messung der Schwingungsdauer eines mit der Meßlösung gefüllten U-förmigen Rohres. Die gemessene Schwingungsdauer T und die Dichte $\bar{\rho}$ des Präparates sind über Apparatekonstanten A und B verknüpft, die aus Eichmessungen an Substanzen bekannter Dichte errechnet werden :

$$\bar{\rho} = A \cdot (T^2 - B) . \qquad \text{(VII.3)}$$

In diesem Fall wurden Wasser und Luft als Eichsubstanzen verwendet. Die Messungen erfolgten bei T=25 $\pm$ 0.05°C. In Tabelle VII.1 sind die so ermittelten partiellen, spezifischen Volumina der Polystyrole v_2^∞ und die Dichten ρ_1^o der beiden reinen Lösungsmittelmischungen Oligostyrol/Toluol aufgeführt. Die Konzentration des gelösten Polymers berechnete sich nach :

$$\rho_2 = \bar{\rho} \cdot w_2 . \qquad \text{(VII.4)}$$

Für die spezifische Überschußstreulänge Δb, den im Neutronenkleinwinkelstreuexperiment relevanten Kontrast zwischen Gelöstem und Lösungsmittel, kann man schreiben (88)

$$\Delta b = b_2 - \rho_1^o \cdot v_2^\infty \cdot b_1 \qquad \text{(VII.5)}$$

mit :

ρ_1^o Dichte des reinen Lösungsmittels

v_2^∞ partielles spezifisches Volumen des Gelösten bei unendlicher Verdünnung

$b_i = \frac{\sum_j n_j \cdot a_j}{\sum_j n_j \cdot M_j} \cdot N_L$ spezifische Streulänge der Komponente i, aufgebaut aus den Isotopen j

a_j kohärente Streulänge des Isotops j.

Das untersuchte Polymersystem ist aus den Isotopen ^{1}H, ^{2}H und ^{12}C aufgebaut, die entsprechenden kohärenten Streulängen und Isotopengewichte sind (15) :

	a / 10^{12}cm	M / 10^{24} g
^{1}H	-0.374	1.660
^{2}H	0.667	3.321
^{12}C	0.665	19.920

Die spezifischen Streulängen berechnen sich daraus :

für das Gelöste (PS d-8) $$b_2 = \frac{a_C + a_{2H}}{M_C + M_{2H}} = 5.73 \cdot 10^{10} \text{ cm g}^{-1}$$

und für die Lösungsmittelmischungen Oligostyrol/ Toluol :

w_{OS}	$b_1 = w_{OS} \left(\frac{a_C + a_{1H}}{M_C + M_{1H}}\right) + (1-w_{OS}) \left(\frac{7 \cdot a_C + 8 \cdot a_{1H}}{7 \cdot M_C + 8 \cdot M_{1H}}\right)$
0.735	$1.28 \cdot 10^{10}$ cm g^{-1}
0.800	$1.30 \cdot 10^{10}$ cm g^{-1}

Mit Gleichung VII.5 und den Werten für ρ_1^0 sowie v_2^∞ (Tabelle VII.1) folgen die Streukontraste Δb für die durchgeführten Experimente in Tabelle VII.1.

VII.2. Die Parameter der Scherapparatur

Bei allen Messungen wurden die Rotationsküvetten mit der Spaltbreite d=0.5 mm eingesetzt (siehe Kapitel IV.). Die Drehgeschwindigkeiten

TABELLE VII.1 : Partielles spezifisches Volumen des Gelösten v_2^{∞} , Dichte des reinen Lösungsmittels ρ_1^0 und spezifische Überschußstreulänge Δb in den verschiedenen Experimenten

EXPERIMENT	POLYMER : PS-d8		LÖSUNGSMITTEL : Oligostyrol + Toluol		SPEZ. ÜBERSCHUßSTREULÄNGE
	M_w^{GPC} / $g \cdot mol^{-1}$	v_2^{∞} / $cm^3 \cdot g^{-1}$	w_{OS}	ρ_1^0 / $g \cdot cm^{-3}$	Δb / $cm \cdot g^{-1}$
FEB82	$2.8 \cdot 10^5$	0.610	0.800	0.985	$4.95 \cdot 10^{10}$
MAR84B	$1.6 \cdot 10^5$	0.720	0.735	0.971	$4.84 \cdot 10^{10}$
DEZ82A,AUG83	$2.8 \cdot 10^5$	0.760	0.735	0.971	$4.79 \cdot 10^{10}$
MAR84A	$5.0 \cdot 10^5$	0.790	0.735	0.971	$4.75 \cdot 10^{10}$

EXPERIMENT	M_w^{GPC} /g·mol^{-1}	U=(M_w/M_n)-1	w_{OS}	η_{LM} /Pas	ρ_2 /mg·cm^{-3}	G /s^{-1}	λ /nm	L /m	Q /nm^{-1}
FEB82	$2.8 \cdot 10^5$	0.1614	0.800	0.20	2.0 4.0 6.1 8.1	0, 400	1.0	10.6	0.05-0.20
DEZ82A,B,C	$2.8 \cdot 10^5$	0.1614	0.735	0.05	2.0 4.1 6.2 8.3	0, 1500, 3000, 6000	bei allen Gradienten: DEZ82A: 1.0	10.6	0.05-0.20
							DEZ82B: 0.6	5.6	0.19-0.63
							DEZ82C: 0.45	2.6	0.54-1.80
AUG83	$2.8 \cdot 10^5$	0.1614	0.735	0.05	4.1 6.0 8.0	0, 750 1500, 8500	1.0	10.6	0.05-0.20
MAR84A	$5.0 \cdot 10^5$	0.1081	0.735	0.05	1.5 2.9 4.4 5.9	0, 3000	1.0	10.6	0.05-0.20
MAR84B	$1.6 \cdot 10^5$	0.0625	0.735	0.05	2.0 4.0 6.0 8.0	0, 3000, 6000	1.0	10.6	0.05-0.20

TABELLE VII.2 : Experimentelle Parameter der NKWS-Untersuchungen im Schergradienten.
Polymer : d-8 Polystyrol
Lösungsmittel : Oligostyrol + Toluol
Temperatur : T = 26 ± 0.5 °C .

des Rotors lagen im Bereich $0 \leqq U/min^{-1} \leqq 1700$. Mit Gleichung IV.5 folgt für den Schergradienten :

$$0 \leqq G\ /s^{-1} \leqq 8500\ .$$

In der Tabelle VII.2 sind die genauen Werte bei den verschiedenen Experimenten angegeben.

Die Fläche der Cd-Blende vor dem Probenbehälter war $\Delta A = 1.65\ cm^2$, mit einer Höhe der Blendenöffnung von 1.5 cm und einer Breite von 1.1 cm.

VII.3. Die Parameter der NKWS-Kamera

Alle Experimente wurden an der Neutronenkleinwinkelstreukamera D11 des Instituts Laue-Langevin, Grenoble, durchgeführt. Für die Messungen im Kleinwinkelbereich wurden bei allen Proben die Neutronenwellenlänge λ=1.0 nm und der Abstand Probe-Detektor L=10.6 m gewählt, daraus ergibt sich der Q-Bereich:

$$Q_{min} = 0.05 \leqq Q\ /nm^{-1} \leqq 0.20 = Q_{max}\ .$$

Das Polystyrol mit M_w=280000 g/mol wurde außerdem im Bereich größerer Streuvektoren bei λ=0.6 nm, L=5.6 m und bei λ=0.45 nm, L=2.6 m untersucht. Die Streukurve dieses Präparates wurde damit in dem gesamten Q-Bereich von Q_{min}=0.05 nm^{-1} bis Q_{max}=1.8 nm^{-1} bestimmt.

Die Meßdauer für ein Spektrum im Kleinwinkelbereich wurde so gewählt, daß in dem Detektorbereich, aus dem der Trägheitsradius ausgewertet wurde ($r \sim 20$ cm), der maximale, relative Fehler in der Streuintensität 1.5 % bis 3 % betrug. Aus dieser Forderung ergaben sich für die isotropen Spektren ($G=0\ s^{-1}$), je nach Konzentration der Lösung, Meßzeiten von 30 min bis 2 Stunden pro Spektrum. Zur Verbesserung der Zähl-

statistik wurden die anisotropen Spektren ($G \neq 0\ s^{-1}$) jeweils dreimal so lang gemessen. Bei den Proben mit langer Meßzeit wurden die Lösungen nach spätestens 2 Stunden ausgetauscht. Die Messungen wurden so durchgeführt, daß jeweils zu Beginn einer Meßreihe eine Lösung im Schergradienten vor der Ruhemessung ($G=0\ s^{-1}$) untersucht wurde. Die anschließend in ruhender Lösung registrierten Spektren waren in jedem Fall isotrop.

Die Temperatur betrug in allen Scherexperimenten $T=26 \pm 0.5°C$.

Die gescherten Lösungen wurden aufbewahrt und das gelöste Polystyrol später mit Methanol/ THF ausgefällt und durch Umfällen gereinigt. GPC-Kontrollmessungen ergaben, daß im Scherexperiment kein Abbau des Polymers stattgefunden hat. Dieses Resultat war nach den Untersuchungen von Ballauff (89) zum scherinduzierten Abbau von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten: im thermodynamisch guten Lösungsmittel (Toluol) wurde kein Scherabbau beobachtet.

Alle experimentellen Details sind in Tabelle VII.2 noch einmal zusammengefaßt.

VIII. Ergebnisse der NKWS-Untersuchungen im Schergradienten

VIII. Ergebnisse der NKWS-Untersuchungen im Schergradienten

Die zweidimensionalen Detektorstreubilder der in Ruhe gemessenen Proben waren in jedem Fall isotrop, während die Streubilder der gescherten Lösungen eine mehr oder weniger ausgeprägte Anisotropie mit elliptischer Symmetrie der Isointensitätslinien aufwiesen. Ein typisches Beispiel dieser Untersuchungen zeigt die Abbildung VI.3.

Die experimentellen Rohspektren wurden nach dem im Kapitel VI. geschilderten Verfahren mit unterschiedlichen Azimutalwinkeln maskiert, radial gemittelt, auf Untergrund- und Leerzellenstreuung korrigiert und mit der Standard-Wasserprobe normiert. Nach Subtraktion der Lösungsmittelstreuung ergaben sich die absoluten, differentiellen Streuquerschnitte $d\Sigma/d\Omega$ als Funktion des Impulsübertrags Q, der Konzentration des Gelösten ρ_2 und des Azimutalwinkels $\Phi_{\perp,\parallel}$.

In der Tabelle VIII.1 sind die zur Berechnung von $d\Sigma/d\Omega$ benötigten Korrekturfaktoren $g(\lambda)$ und die experimentell bestimmten Transmissionen T_{H_2O} der H_2O Probe (D_{H_2O}=1 mm) zusammen mit dem daraus berechneten, effektiven Streuquerschnitt von Wasser

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{1mm}_{H_2O} = \frac{1 - T_{H_2O}}{4\pi \cdot D_{H_2O} \cdot T_{H_2O}} \cdot g(\lambda)$$

für die verschiedenen Experimente aufgeführt.

Die Streuquerschnitte wurden schließlich auf den Azimutalwinkel $\Phi_{\perp}$=0 und $\Phi_{\parallel}$=0 linear extrapoliert. Die Abbildung VIII.1 zeigt die Φ-Abhängigkeit an einem Beispiel für Q=0.08 nm^{-1}. Da mit abnehmendem Azimutalwinkel weniger Detektorzellen in der radialen Mittelung der Streuintensität berücksichtigt werden, vergrößert sich mit der Extrapolation der Fehler in den extrapolierten, absoluten Streuquerschnitten im Vergleich zu den isotropen Werten aus der Auswertung des gesamten Detektorbildes. Bei den anisotropen Spektren der gescherten Lösungen wurde

TABELLE VIII.1 : Korrekturfaktor $g(\lambda)$, Transmission T_{H_2O} und effektiver Streuquerschnitt $(d\Sigma/d\Omega)^{1mm}_{H_2O}$ der Standard Wasserprobe

EXPERIMENT	λ/nm	L/m	$g(\lambda)$	T_{H_2O} (D_{H_2O}=1 mm)	$(d\Sigma/d\Omega)^{1mm}_{H_2O} = \frac{1 - T_{H_2O}}{4\pi \cdot D_{H_2O} \cdot T_{H_2O}} \cdot g(\lambda)$ /cm^{-1}sr^{-1}
FEB82	1.0	10.6	0.968	0.443	0.969
DEZ82A	1.0	10.6	0.968	0.429	1.025
DEZ82B	0.6	5.6	1.190	0.529	0.843
DEZ82C	0.45	2.6	1.318	0.561	0.821
AUG83	1.0	10.6	0.968	0.460	0.904
MAR84A	1.0	10.6	0.968	0.445	0.961
MAR84B	1.0	10.6	0.968	0.436	0.996

Der aus Kalibrierungsmessungen (82) interpolierte effektive Streuquerschnitt von Wasser ist : $(d\Sigma/d\Omega)^{1mm}_{H_2O}$/cm^{-1}sr^{-1} = 0.972 (λ=1.0 nm)
= 0.857 (λ=0.6 nm)
= 0.811 (λ=0.45 nm)

versucht, diesen Effekt durch die dreifache Meßzeit, d.h. eine bessere Zählstatistik, zu kompensieren.

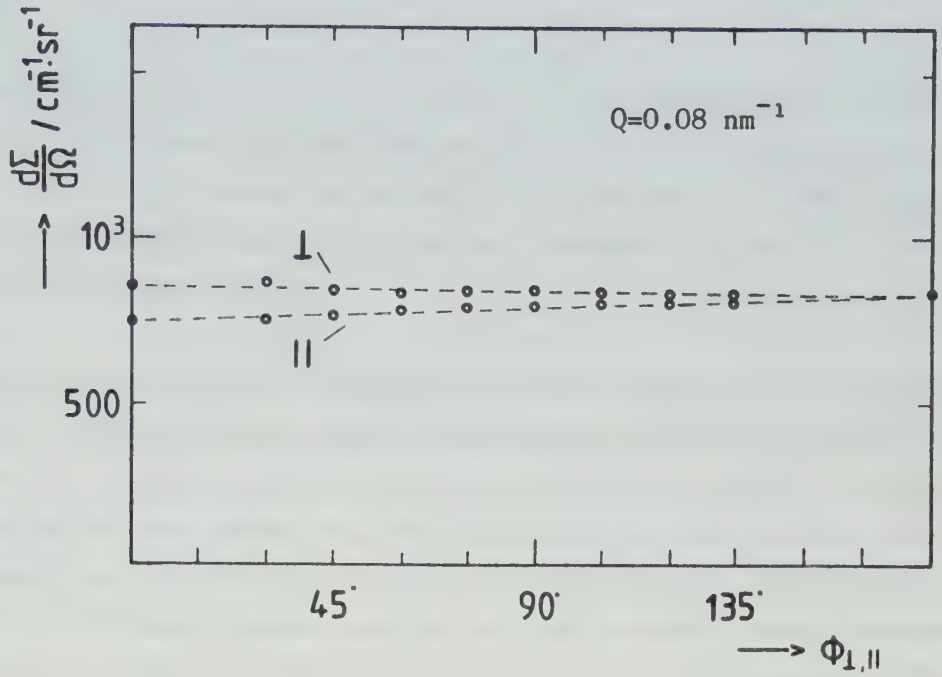


Abb. VIII.1 : Abhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts $d\Sigma/d\Omega$ vom Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,\parallel}$ für einen Q-Wert. (Polystyrol, $M_w=3\cdot10^5$ g/mol, im Schergradienten $G=6000\ s^{-1}$).

VIII.1. Messungen im Kleinwinkelbereich

Die Ergebnisse werden in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil umfaßt die Untersuchungen im Kleinwinkelbereich bei allen Proben ($0.05 \leq Q/nm^{-1} \leq 0.2$). Hier werden die Konformationsparameter des Polymersystems in Abhängigkeit vom Schergradienten, vom Molekulargewicht und von der Lösungsmittelviskosität ermittelt.

Zur Auswertung der Winkel- und der Konzentrationsabhängigkeit wird $d\Sigma/d\Omega$ unter Verwendung der in Tabelle VII.1 angegebenen Kontraste Δb in Wurzelauftragungen (siehe Kapitel VI.2.) als

$$\left(\frac{K\cdot\rho_2}{d\Sigma/d\Omega}\right)^{0.5} = f(C\cdot Q^2 + \rho_2)$$

dargestellt. Die Konstante C paßt die Größenordnungen von Q und ρ_2 in den Auftragungen aneinander an; in allen Fällen wird C=0.1 g/(cm^3•nm^{-2}) gewählt.

Mit einer linearen Regression werden die Streuquerschnitte für jeden Q-Wert auf die Konzentration ρ_2=0 extrapoliert. Die Extrapolation auf Q = 0 für jede Konzentration erfolgt graphisch. Die Abbildungen VIII.2 bis VIII.26 zeigen die Wurzelauftragungen für sämtliche Experimente im Kleinwinkelbereich.

Bei den isotropen Spektren (Lösungen in Ruhe) zeigen die Auftragungen innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes (± 5 %) keinen Unterschied zwischen den Ergebnissen, die aus der Extrapolation auf $\Phi_\perp$=0 und $\Phi_{||}$=0 erhalten werden und jenen, die aus der Auswertung des gesamten Detektorstreubildes (Φ=180) resultieren. Im isotropen Fall werden deshalb in der weiteren Diskussion die aus dem gesamten Detektorstreubild gewonnenen Streuquerschnitte verwendet und die resultierenden Größen mit "iso" bezeichnet.

Dagegen unterscheiden sich bei den anisotropen Spektren (G≠0 s^{-1}) die Q-abhängigen Streukurven aus der Auswertung der Streuintensität in den Detektorrichtungen senkrecht ($\perp$) und parallel ($||$) zur Strömungsgeschwindigkeit. Es werden nur die auf $\Phi_\perp$=0 und $\Phi_{||}$=0 extrapolierten Daten diskutiert und im folgenden mit " $\perp$ " und " $||$ " gekennzeichnet.

In dem linearen Bereich der auf ρ_2=0 extrapolierten Streuquerschnitte werden die experimentellen Trägheitsradien R_{iso} , $R_\perp$ und $R_{||}$ aus der Steigung nach Gleichung VI.10 berechnet (die Kennzeichnung als z-Mittel wird in der weiteren Diskussion zur Vereinfachung weggelassen). Aus den Geraden durch die auf Q=0 extrapolierten Streuquerschnitte folgen die A_2-Werte nach Gleichung VI.9 . Aus dem gemeinsamen Ordinatenabschnitt beider Geraden wird das Molekulargewicht M_w bestimmt.
In der Tabelle VIII.2 sind alle Konformationsparameter zusammengefaßt

dargestellt. Die angegebenen Fehler folgen aus der Ungenauigkeit bei der graphischen Auswertung.

Die mit der NKWS bestimmten Molekulargewichte der drei untersuchten Polystyrolpräparate stimmen innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes (± 5 %) gut mit den GPC-Ergebnissen überein.

Die A_2-Werte aus der Auswertung der gescherten Lösungen zeigen keine signifikante Anisotropie bezüglich der Richtungen senkrecht und parallel zur Strömungsgeschwindigkeit. Die Schwankung um die aus den ruhenden Lösungen ausgewerteten, mittleren A_2-Werte beträgt $\sim \pm 16$ % . Dies entspricht der in dieser Untersuchung erreichbaren Genauigkeit bei der graphischen Extrapolation auf Q=0.

Eine deutliche Anisotropie in den beiden Richtungen $\perp$ und $\parallel$ wird dagegen bei den experimentellen Trägheitsradien des Polystyrol in gescherter Lösung beobachtet. In der Detektorrichtung $\parallel$ werden größere molekulare Dimensionen ausgewertet ($R_{\parallel}$) als in der Richtung $\perp$ ($R_{\perp}$). Die Werte $R_{\perp}$ entsprechen, innerhalb der Fehlergrenzen, den in der ruhenden Lösung bestimmten, isotropen Trägheitsradien R_{iso} . Die Größe der beobachteten Anisotropie ist vom Schergradienten, vom Molekulargewicht und von der Lösungsmittelviskosität abhängig. Die Abbildung VIII.27 zeigt als Beispiel die ausgewerteten Trägheitsradien R_{iso} , $R_{\perp}$ und $R_{\parallel}$ in Abhängigkeit vom Schergradienten G für die Experimente DEZ82A und AUG83 ($M = 3 \cdot 10^5$ g/mol, η=0.05 Pas).

Abb. VIII.2 - VIII.26 : Wurzelauftragungen der isotropen Auswertung ("iso", Lösungen in Ruhe) und der Extrapolationen senkrecht und parallel ("⊥", "||", gescherte Lösungen) der differentiellen Streuquerschnitte $d\Sigma/d\Omega$.

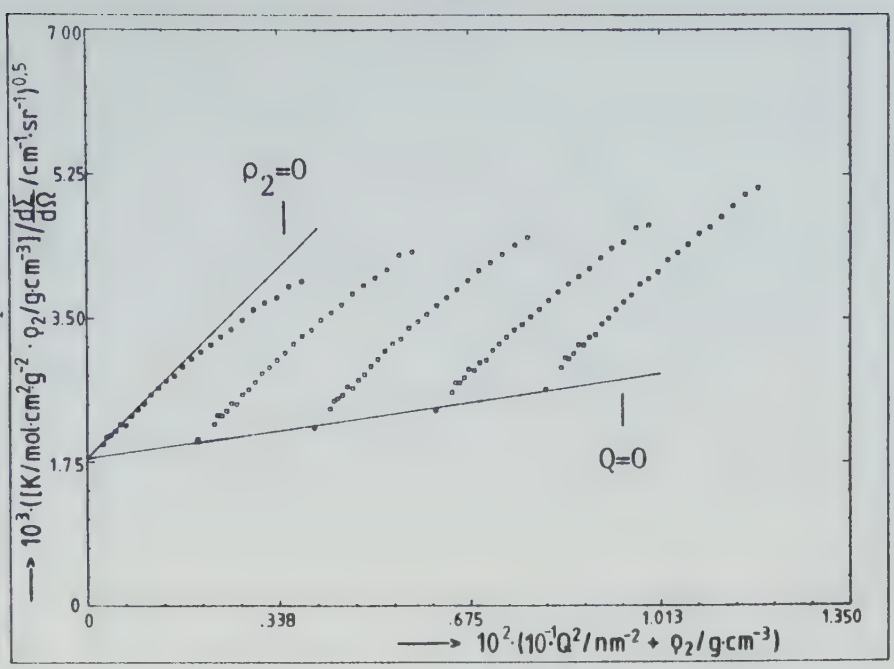


Abb. VIII.2
Exp.: FEB82
G=0 s^{-1}, iso

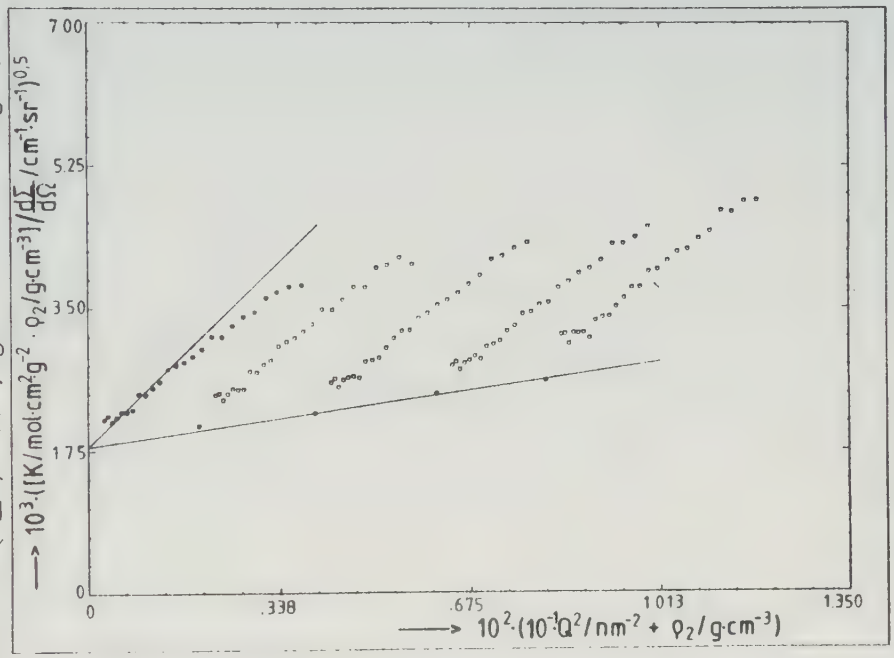


Abb.: VIII.3
Exp.: FEB82
G=400 s^{-1}, $\perp$

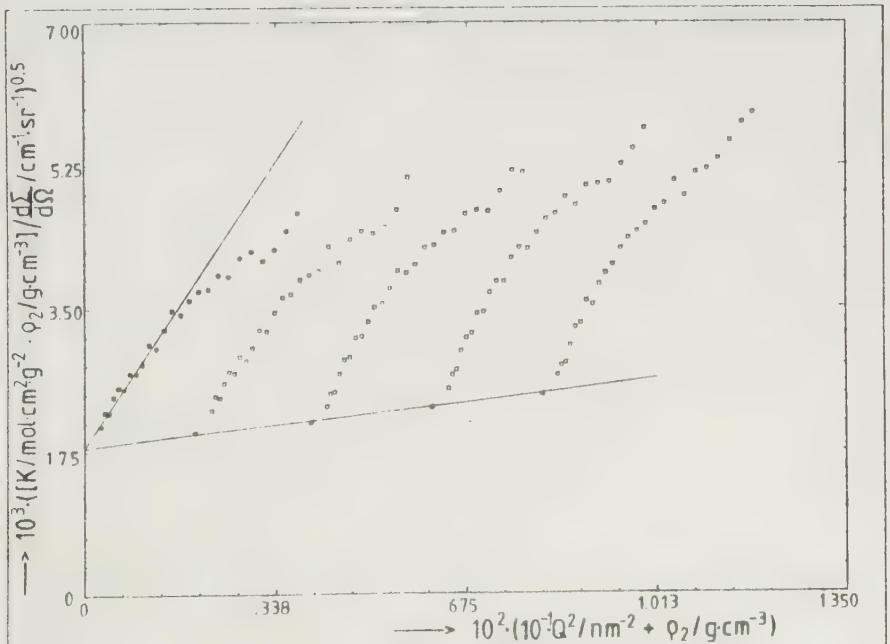


Abb. VIII.4
Exp.: FEB82
G=400 s^{-1}, ||

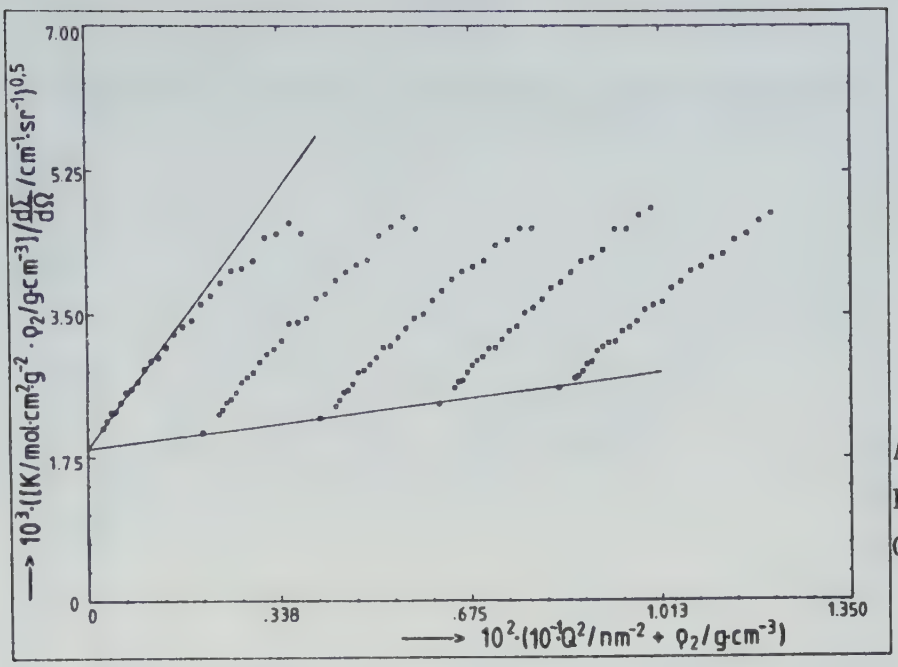


Abb. VIII.5
Exp.: DEZ82A
G=0 s^{-1}, iso

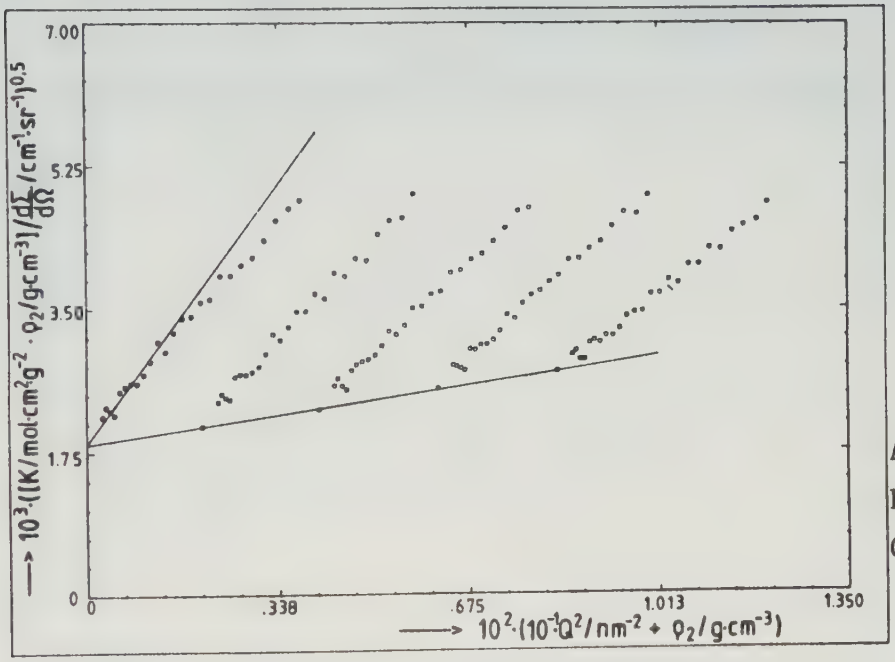


Abb. VIII.6
Exp.: DEZ82A
G=1500 s^{-1}, $\perp$

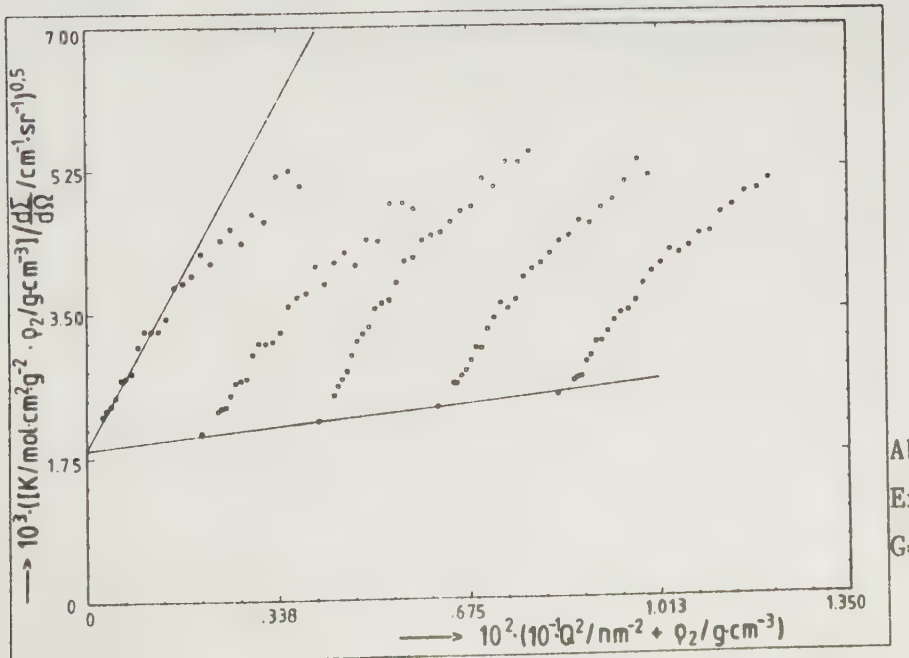


Abb. VIII.7
Exp.: DEZ82A
G=1500 s^{-1}, ||

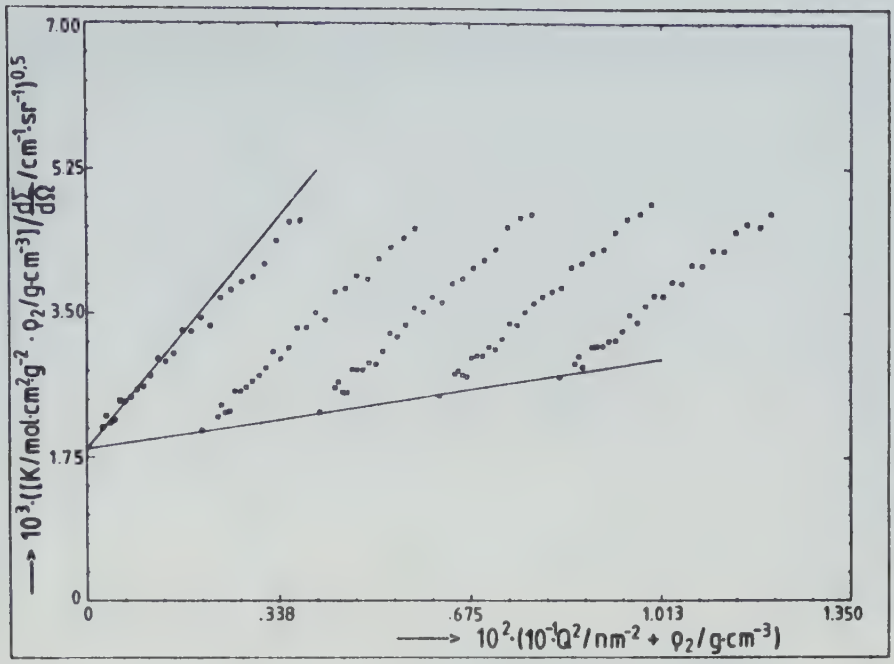


Abb. VIII.8
Exp.: DEZ82A
G=3000 s^{-1}, $\perp$

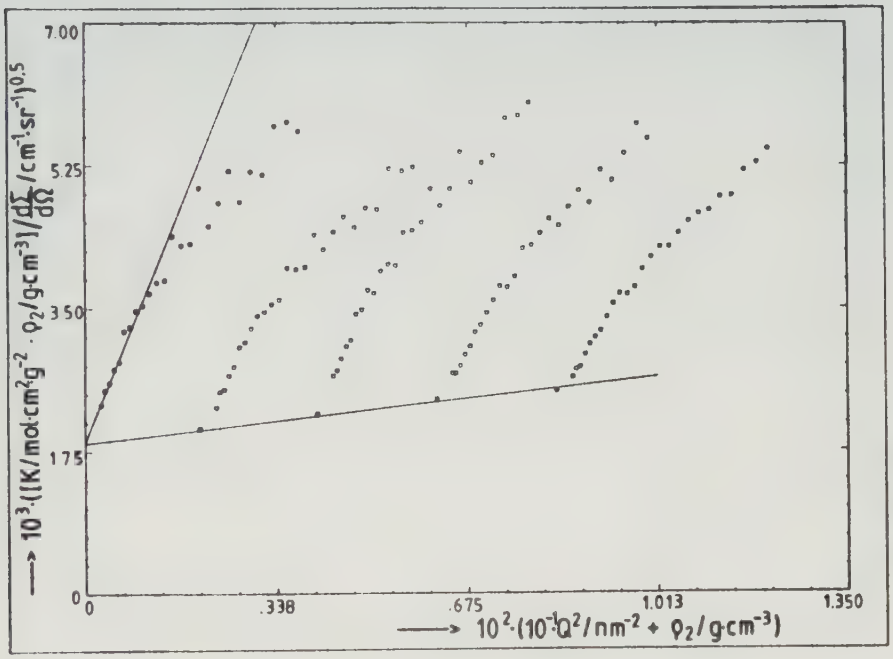


Abb. VIII.9
Exp.: DEZ82A
G=3000 s^{-1}, $\parallel$

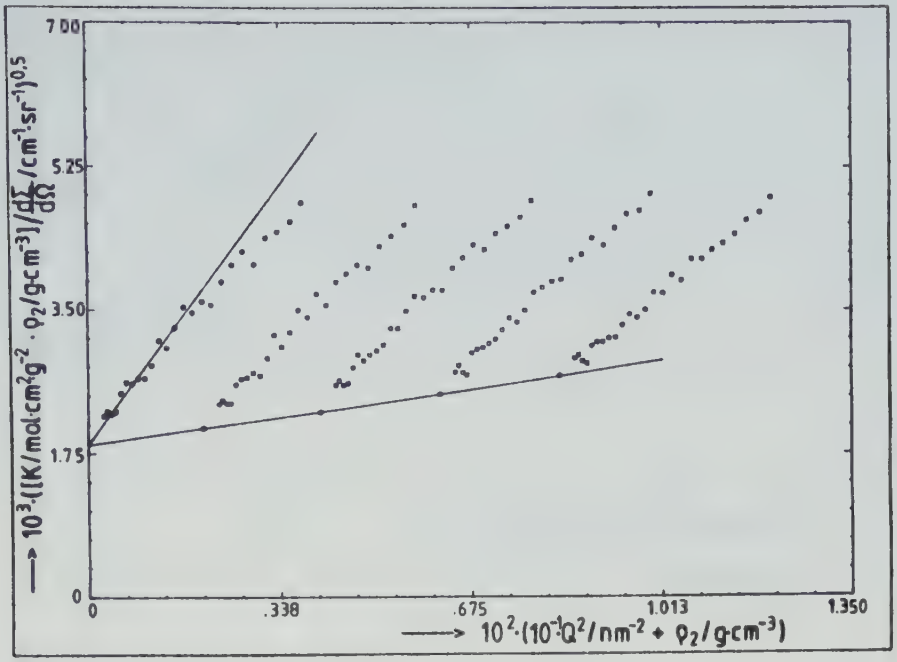


Abb. VIII.10
Exp.: DEZ82A
G=6000 s^{-1}, $\perp$

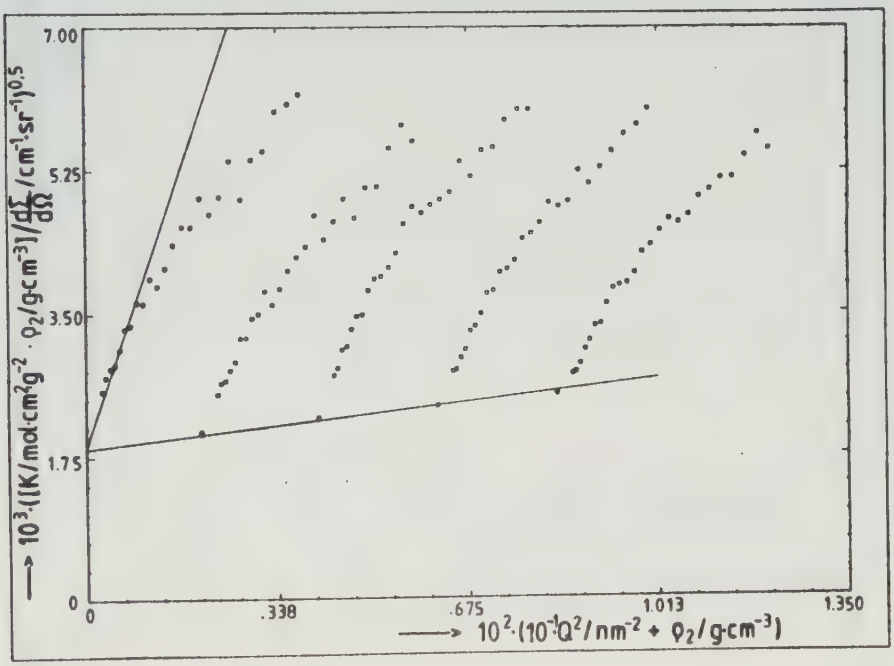


Abb.: VIII.11
Exp.: DEZ82A
G=6000 s^{-1}, $\parallel$

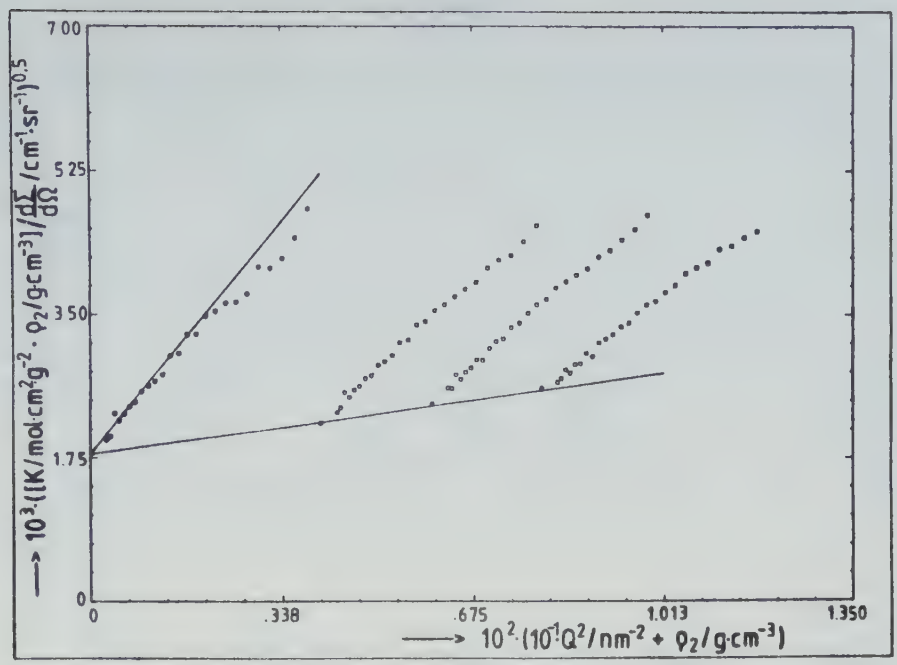


Abb. VIII.12
Exp.: AUG83
G=0 s^{-1}, iso

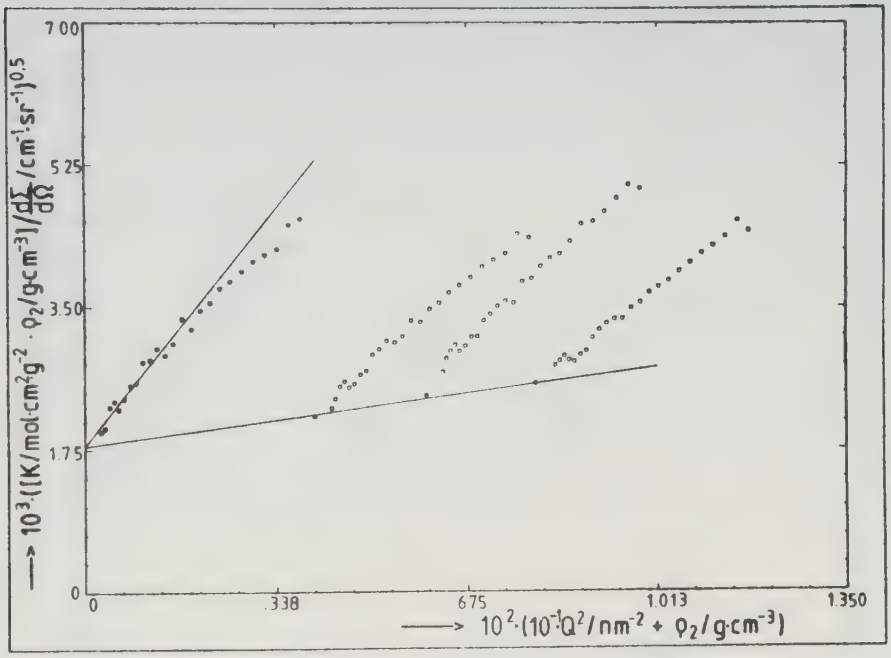


Abb. VIII.13
Exp.: AUG83
G=750 s^{-1}, $\perp$

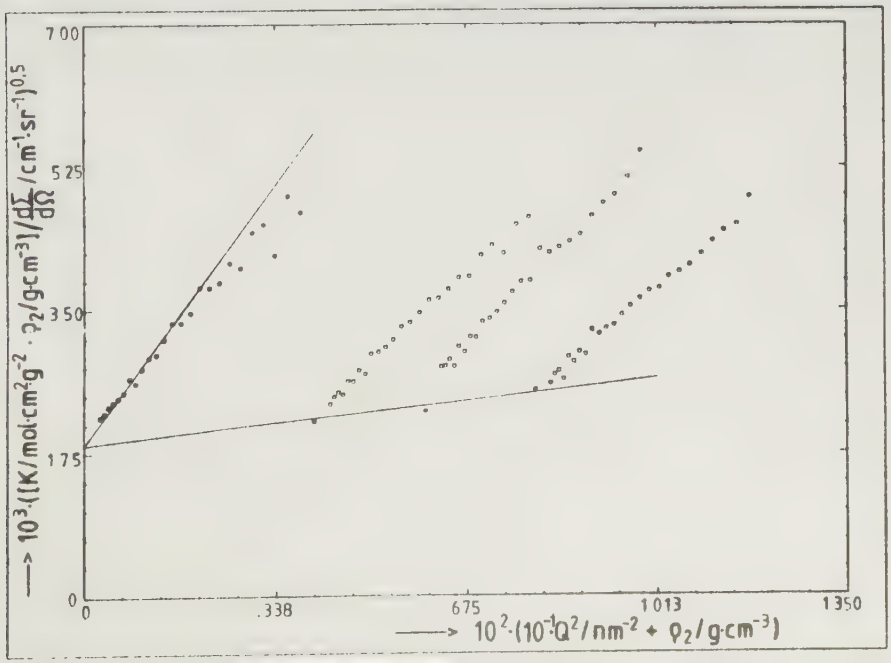


Abb. VIII.14
Exp.: AUG83
G=750 s^{-1}, ||

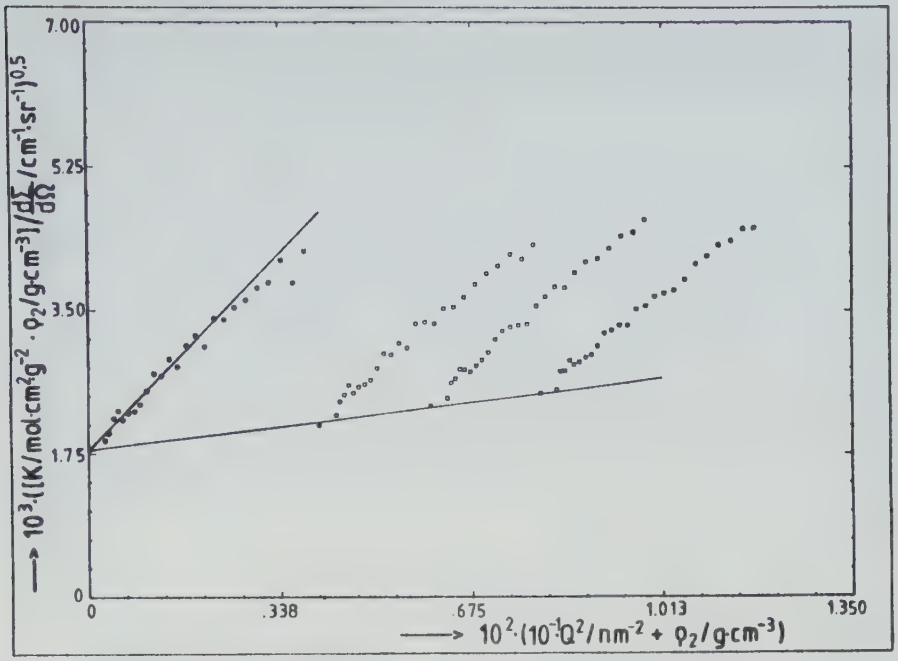


Abb. VIII.15
Exp.: AUG83
G=1500 s^{-1}, $\perp$

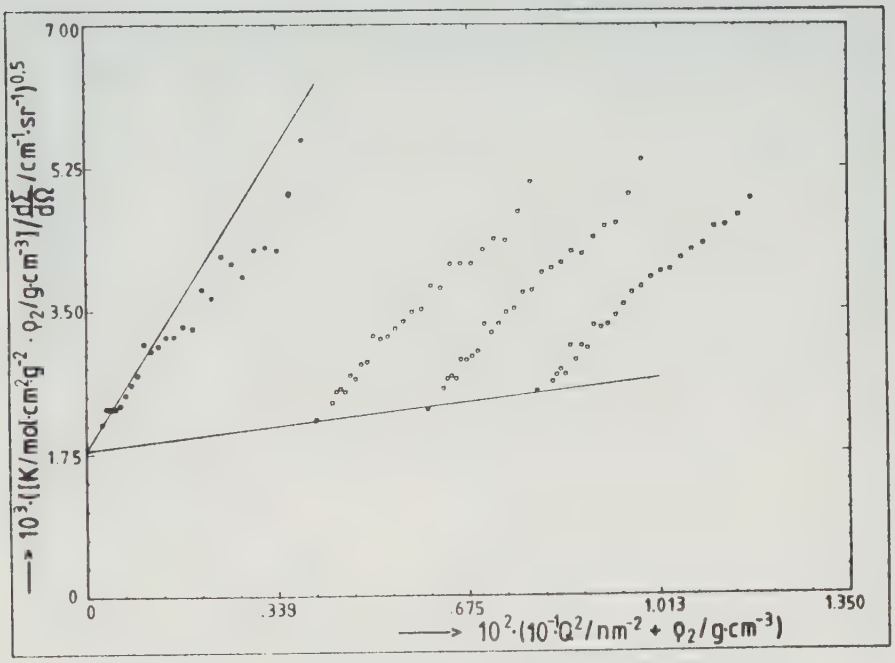


Abb. VIII.16
Exp.: AUG83
G=1500 s^{-1}, $\parallel$

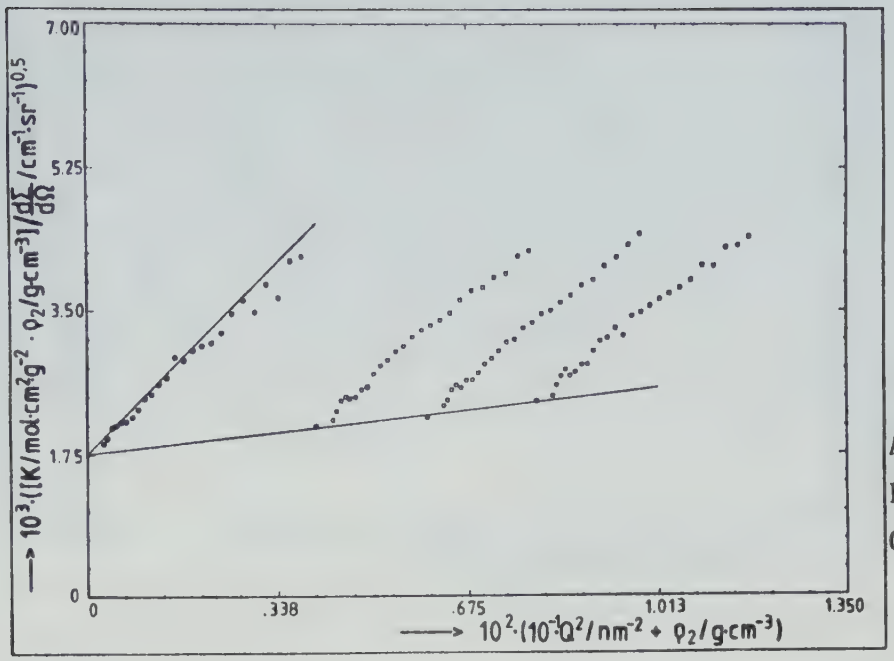


Abb. VIII.17
Exp.: AUG83
G=8500 s^{-1}, $\perp$

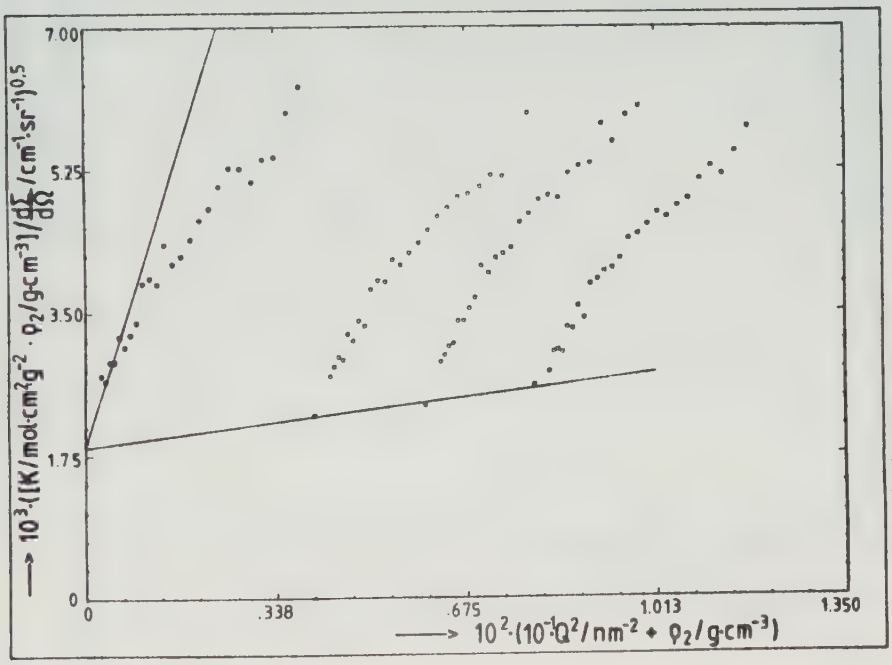


Abb. VIII.18
Exp.: AUG83
G=8500 s^{-1}, $\parallel$

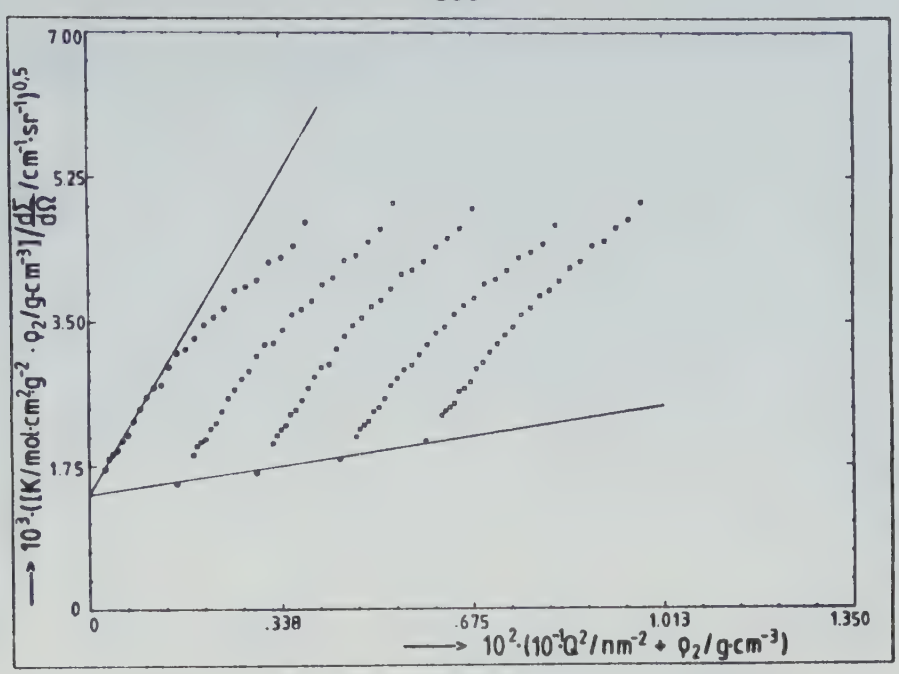


Abb. VIII.19
Exp.: MAR84A
G=0 s^{-1}, iso

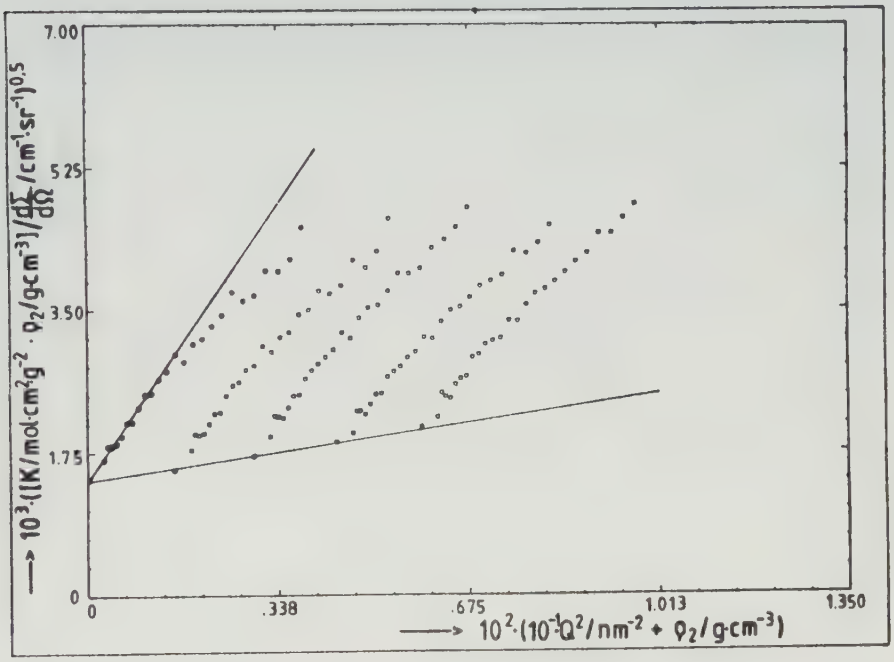


Abb. VIII.20
Exp.: MAR84A
G=3000 s^{-1}, $\perp$

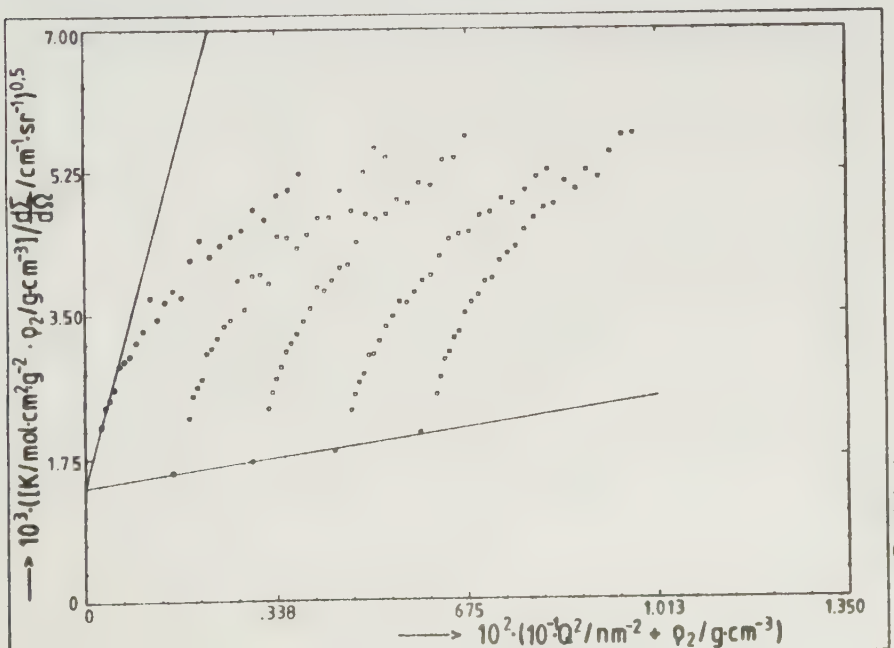


Abb. VIII.21
Exp.: MAR84A
G=3000 s^{-1}, ||

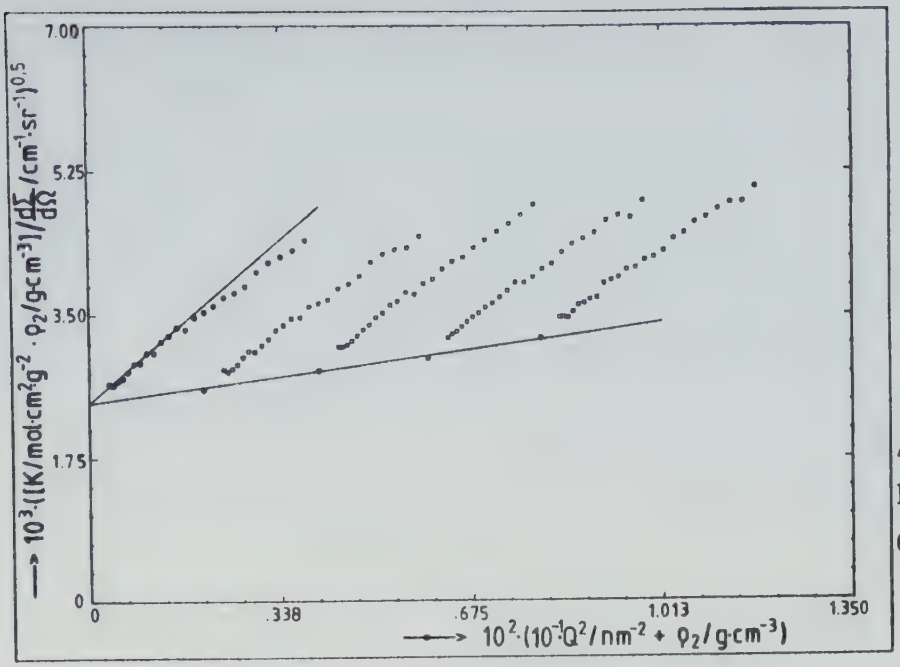


Abb. VIII.22
Exp.: MAR84B
G=0 s^{-1}, iso

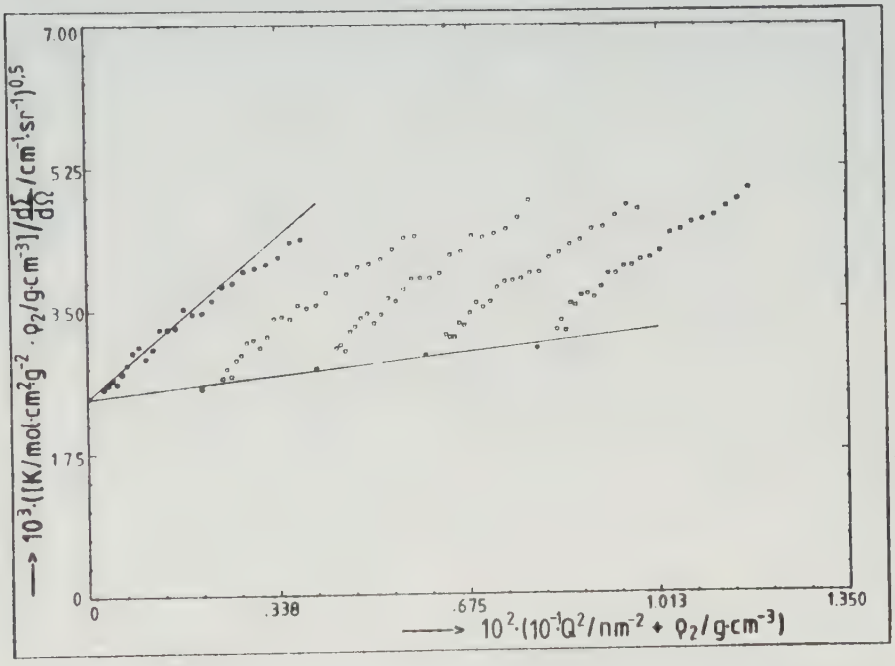


Abb. VIII.23
Exp.: MAR84B
G=3000 s^{-1}, $\perp$

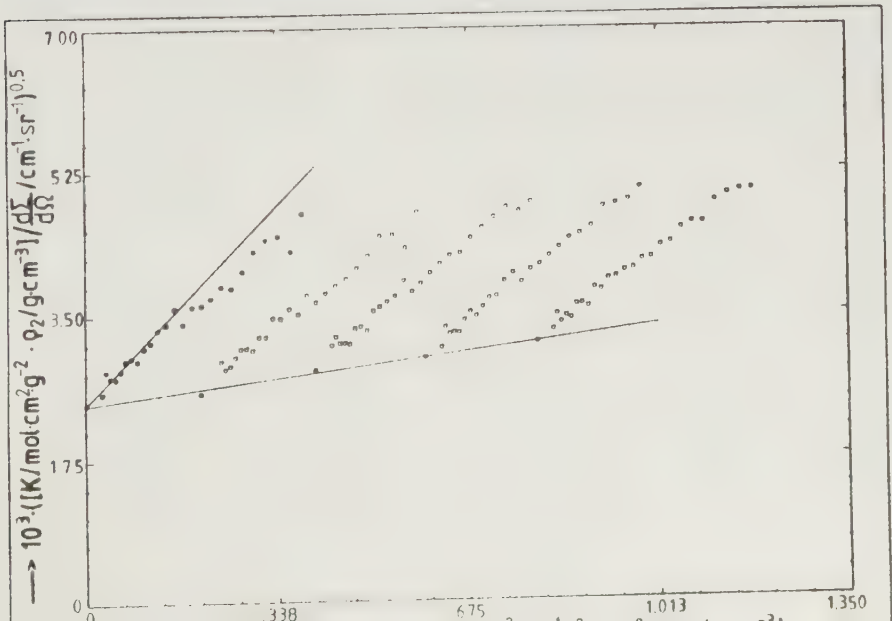


Abb. VIII.24
Exp.: MAR84B
G=3000 s^{-1}, ||

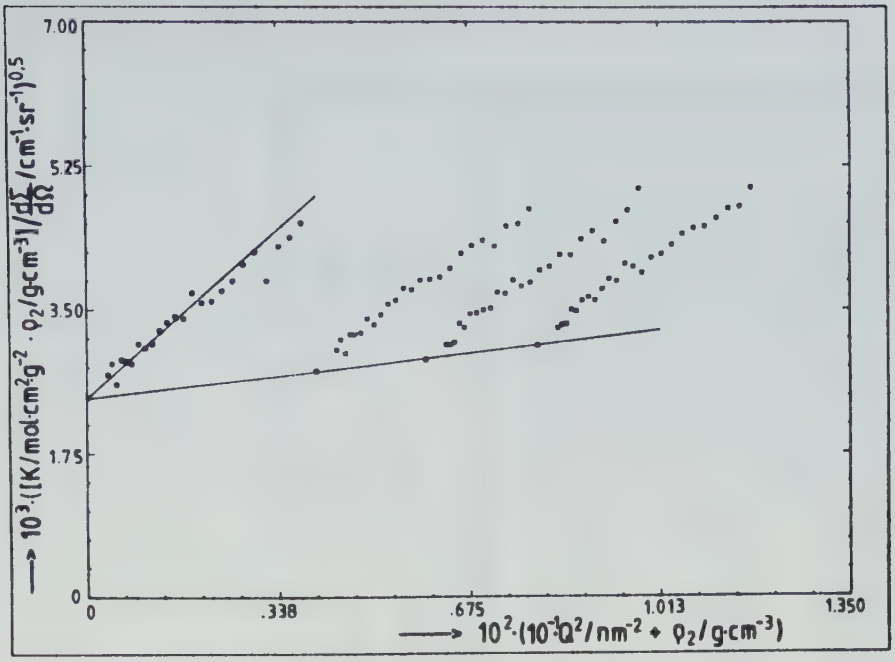


Abb. VIII.25
Exp.: MAR84B
G=6000 s^{-1}, $\perp$

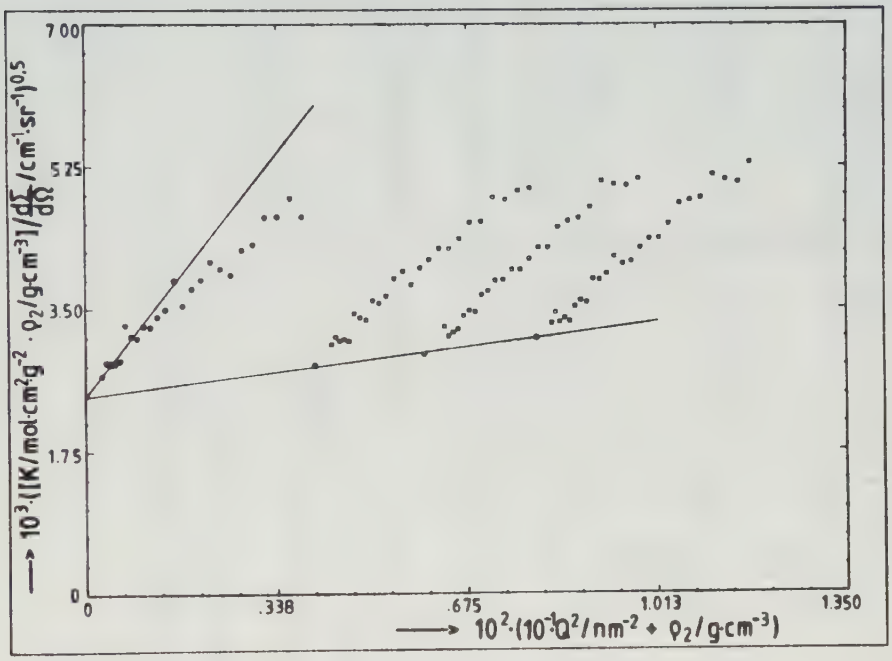


Abb. VIII.26
Exp.: MAR84B
G=6000 s^{-1}, $\parallel$

TABELLE VIII.2 : Ergebnisse der NKWS-/ Scheruntersuchungen im Kleinwinkelbereich ($0.05 \leq Q/nm^{-1} \leq 0.20$)

EXPERIMENT	M_w^{GPC} /10^{-5}g•mol^{-1}	η_{LM} /Pas	G /s^{-1}	M_w^{NKWS} /10^{-5}g•mol^{-1}	$\overline{A}_2$ /10^{4}mol•cm•g^{-2}	R_{iso} /nm (G=0 s^{-})	$R_{\perp}$ /nm	$R_{\parallel}$ /nm
FEB82	2.8	0.20	400	3.09 ± 0.17	1.84 ± 0.31	15.2 ± 0.4	15.0 ± 0.6	18.6 ± 0.7
DEZ82A	2.8	0.05	1500 3000 6000	2.92 ± 0.16	1.74 ± 0.30	17.5 ± 0.7	17.5 ± 0.7 16.5 ± 0.6 17.5 ± 0.7	20.2 ± 0.8 23.5 ± 1.1 25.7 ± 1.2
AUG83	2.8	0.05	750 1500 8500	3.09 ± 0.17	1.75 ± 0.30	16.8 ± 0.6	17.0 ± 0.6 15.5 ± 0.7 15.5 ± 0.6	17.5 ± 0.7 19.2 ± 1.0 26.5 ± 1.4
MAR84A	5.0	0.05	3000	5.10 ± 0.36	1.50 ± 0.26	22.3 ± 0.9	20.8 ± 0.9	33.0 ± 1.6
MAR84B	1.6	0.05	3000 6000	1.70 ± 0.07	2.36 ± 0.40	12.1 ± 0.4	12.1 ± 0.5 12.3 ± 0.6	13.3 ± 0.6 14.8 ± 0.7

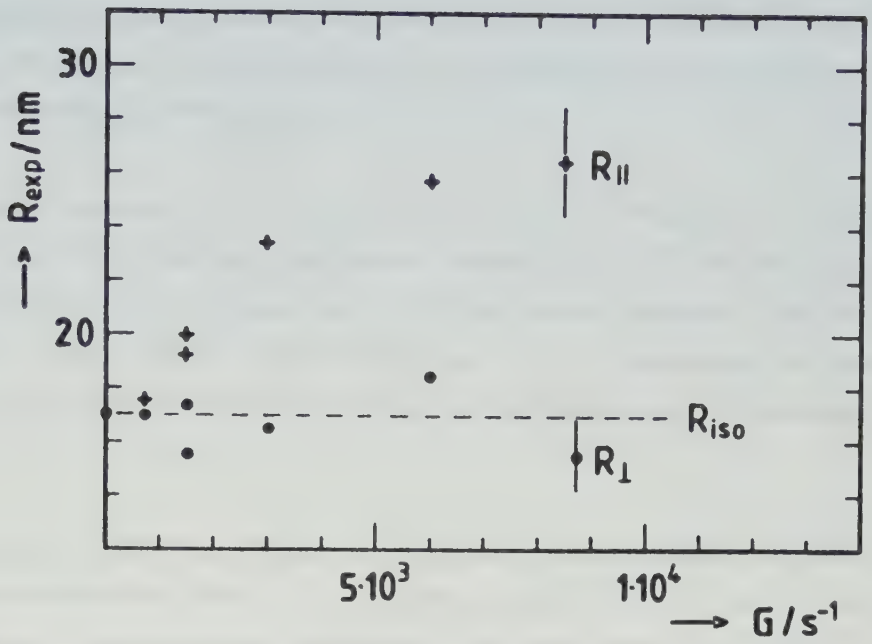


Abb. VIII.27 : Abhängigkeit der experimentellen Trägheitsradien R_{iso}, $R_{\perp}$ und $R_{||}$ vom Schergradienten G in den Experimenten DEZ82A und AUG83.

VIII.2. Messungen im Bereich größerer Q-Werte

Der zweite Teil behandelt die Untersuchung der auf Konzentration $\rho_2=0$ extrapolierten Streukurve des Polystyrol, $M_w=280000$ g/mol, bei verschiedenen Schergradienten im gesamten Q-Bereich $0.05 \leq Q/nm^{-1} \leq 1.8$ (Experiment DEZ82A, B, C).

In den Abbildungen VIII.28 bis VIII.31 ist das Produkt aus Molekulargewicht und Einteilchen-Formfaktor (siehe Gl. II.8) doppeltlogarithmisch gegen den Impulsübertrag Q für die verschiedenen Gradienten ($G/s^{-1}=0$, 1500, 3000, 6000) aufgetragen. Die Ergebnisse der Messungen in den drei Q-Bereichen sind in den Abbildungen zusammengefaßt.

Die Streukurve des Polystyrol in ruhender Lösung (Abb. VIII.28) zeigt den für expandierte Knäuel charakteristischen Verlauf mit einer $\bar{Q}^{5/3}$-Abhängigkeit im mittleren Q-Bereich. Das Abknicken bei großen Q-Werten ist möglicherweise auf einen Subtraktionsfehler zurückzuführen, da Signal und Untergrund in diesem Bereich nahe beieinander liegen. Bei dem hier untersuchten, deuterierten Polymer gibt es in diesem Q-Bereich jedenfalls keine störende, inkohärente Untergrundstreuung der Protonen und der Übergang zur Stäbchenstreukurve mit Q^{-1}-Verhalten tritt bei noch größeren Q-Werten auf (90).

In den Abbildungen VIII.29 ($G=1500\ s^{-1}$) bis VIII.31 ($G=6000\ s^{-1}$) sind die Ergebnisse der Extrapolation der Streuquerschnitte auf die Detektorrichtungen $\perp$ und $\parallel$ eingetragen. Die durchgezogene Kurve entspricht der interpolierten Streukurve des Polystyrol in ruhender Lösung ($G=0\ s^{-1}$, Abb.VIII.28). Mit größer werdendem Gradienten erkennt man eine zunehmende Anisotropie im Bereich kleiner Q-Werte. Die aus der Extrapolation $\parallel$ resultierende Streukurve knickt bei kleinerem Q in die $Q^{-5/3}$-Asymptote ab, während die aus der Extrapolation $\perp$ folgenden Meßpunkte annähernd auf der isotropen Streukurve liegen. Dieses Verhalten entspricht natürlich dem Ergebnis der Wurzelauftragungen im

Kleinwinkelbereich, in dem größere molekulare Dimensionen $R_{||}$ (Detektorrichtung $||$) ausgewertet wurden. Bei großen Q-Werten gehen die Streukurven für alle Gradienten ineinander über und entsprechen, innerhalb der Meßgenauigkeit, der isotropen Streukurve in diesem Bereich.

Zur Verdeutlichung dieses Befundes werden die partiellen, differentiellen Streuquerschnitte aus den Extrapolationen $||$ und $\perp$ durch die isotropen Streuquerschnitte dividiert. Man erhält (vgl. Gl. II.8) das Formfaktorverhältnis $(P_{\perp,||}/P_{iso})$. In den Abbildungen VIII.32 bis VIII.36 ist $(P_{\perp,||}/P_{iso})$ in Abhängigkeit von Q für sämtliche Experimente dargestellt.

Bei kleinen Q-Werten ist das Formfaktorverhältnis aus der Extrapolation $||(P_{||}/P_{iso})$ mit zunehmendem Gradienten deutlich kleiner als 1. Bei großen Q - Werten (Experiment DEZ82B, C) steigt $(P_{||}/P_{iso})$ bei allen Gradienten wieder auf 1 an. Das Verhältnis aus der Extrapolation $\perp(P_{\perp}/P_{iso})$ ist dagegen in allen Experimenten annähernd gleich, in manchen Fällen (bei kleinen Q) auch geringfügig größer als 1.

Abb. VIII.28 - VIII.31 : Auf Konzentration ρ_2=0 extrapolierte Streukurve von Polystyrol in ruhender ("iso") und in gescherter ("$\perp$", "||") Lösung.

Abb. VIII.28 : Exp.: DEZ82A,B,C

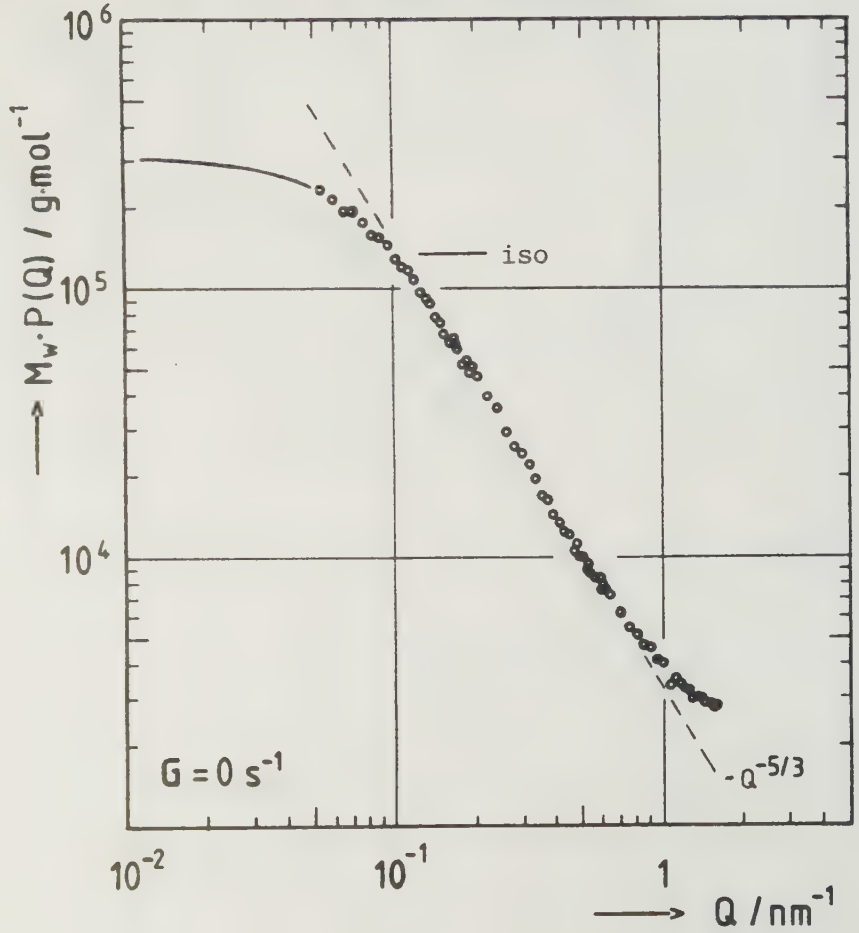
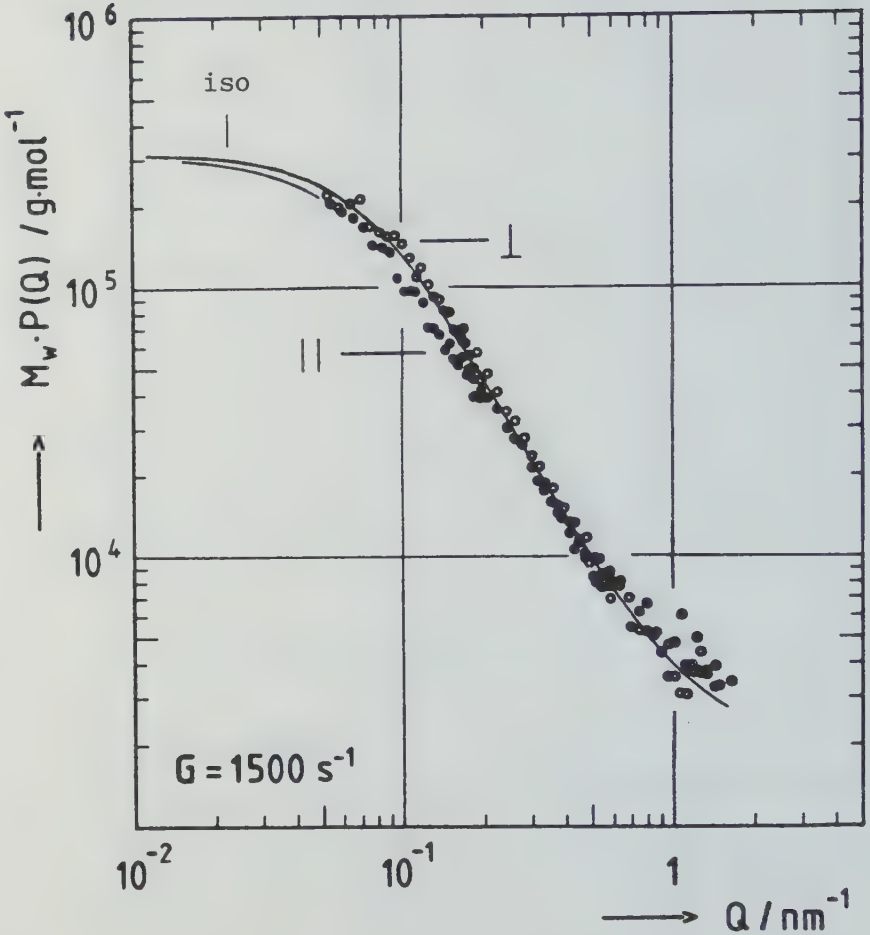
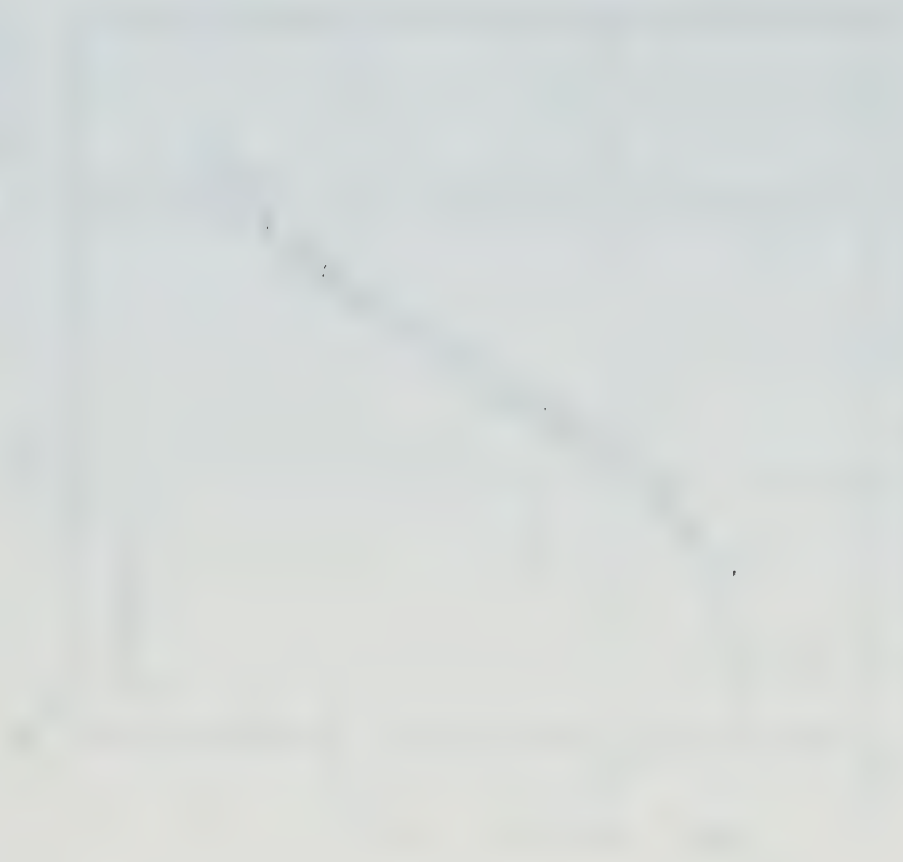


Abb. VIII.29 : Exp.: DEZ82A,B,C





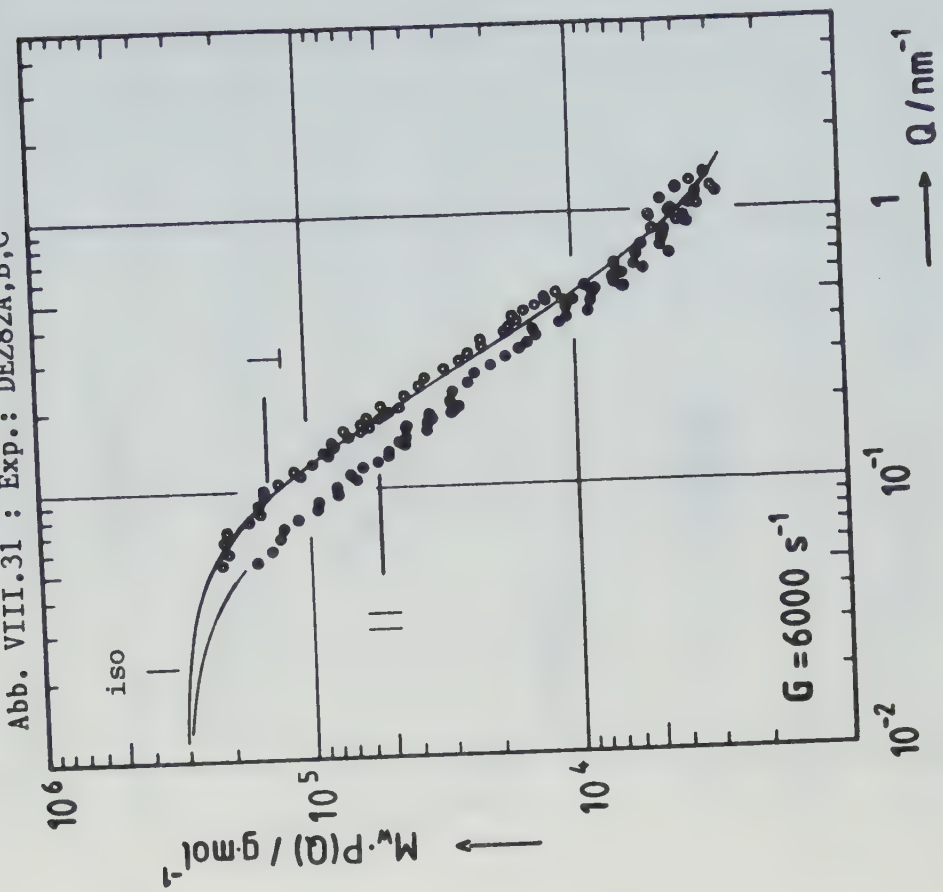


Abb. VIII.31 : Exp.: DEZ82A,B,C
iso
⊥
∥
G=6000 s⁻¹
$M_w \cdot P(Q)$ / g·mol⁻¹
Q / nm⁻¹
10^6
10^5
10^4
10^{-2}
10^{-1}
1

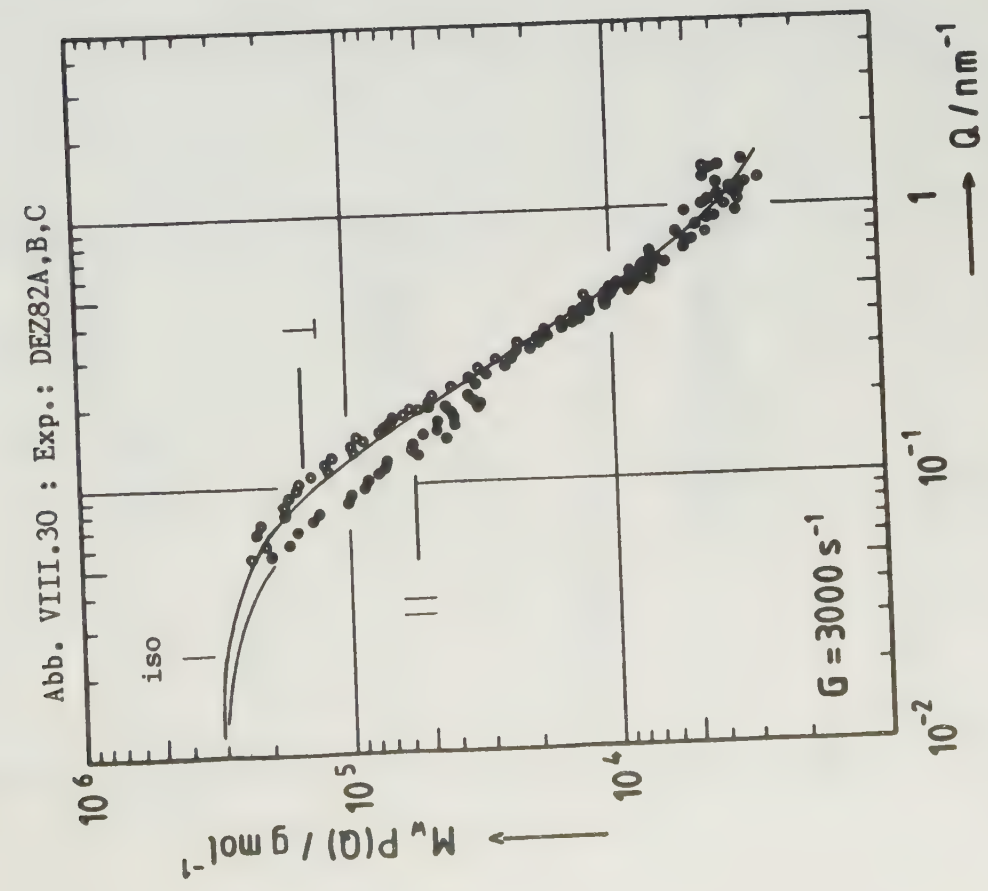


Abb. VIII.30 : Exp.: DEZ82A,B,C
iso
⊥
∥
G=3000 s⁻¹
$M_w \cdot P(Q)$ / g mol⁻¹
Q / nm⁻¹
10^6
10^5
10^4
10^{-2}
10^{-1}
1

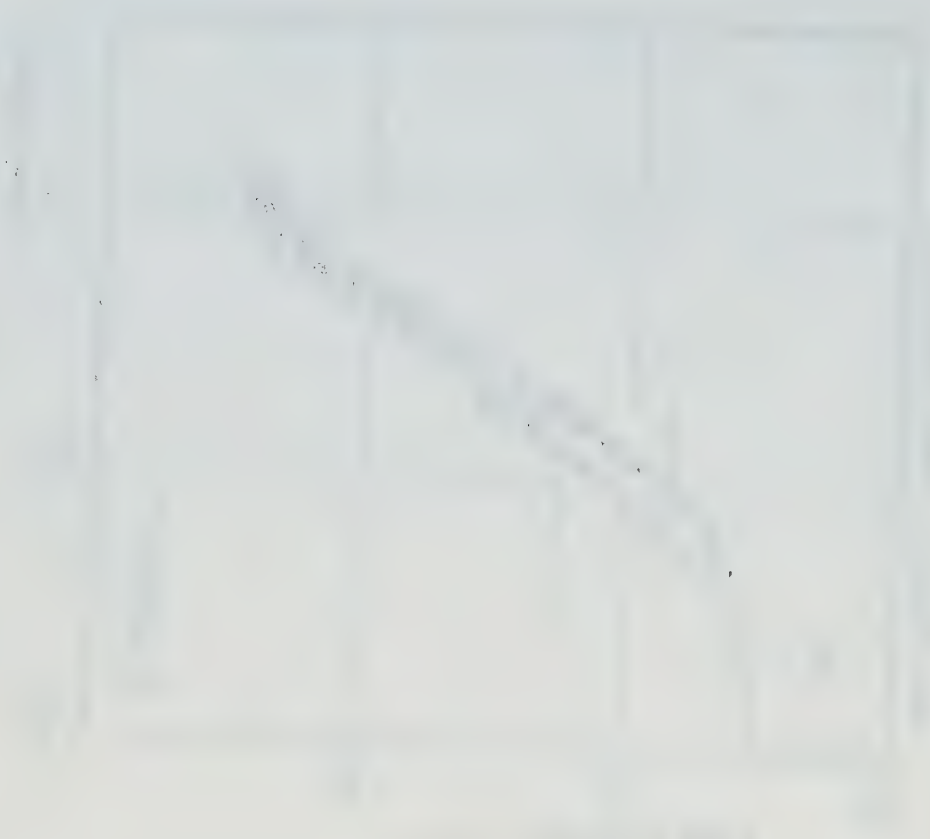


Abb. VIII.32 - VIII.36 : Formfaktorverhältnis ($P_{||,\perp}/P_{iso}$) in Abhängigkeit von Q

Abb. VIII.32 : Exp.: DEZ82A,B,C

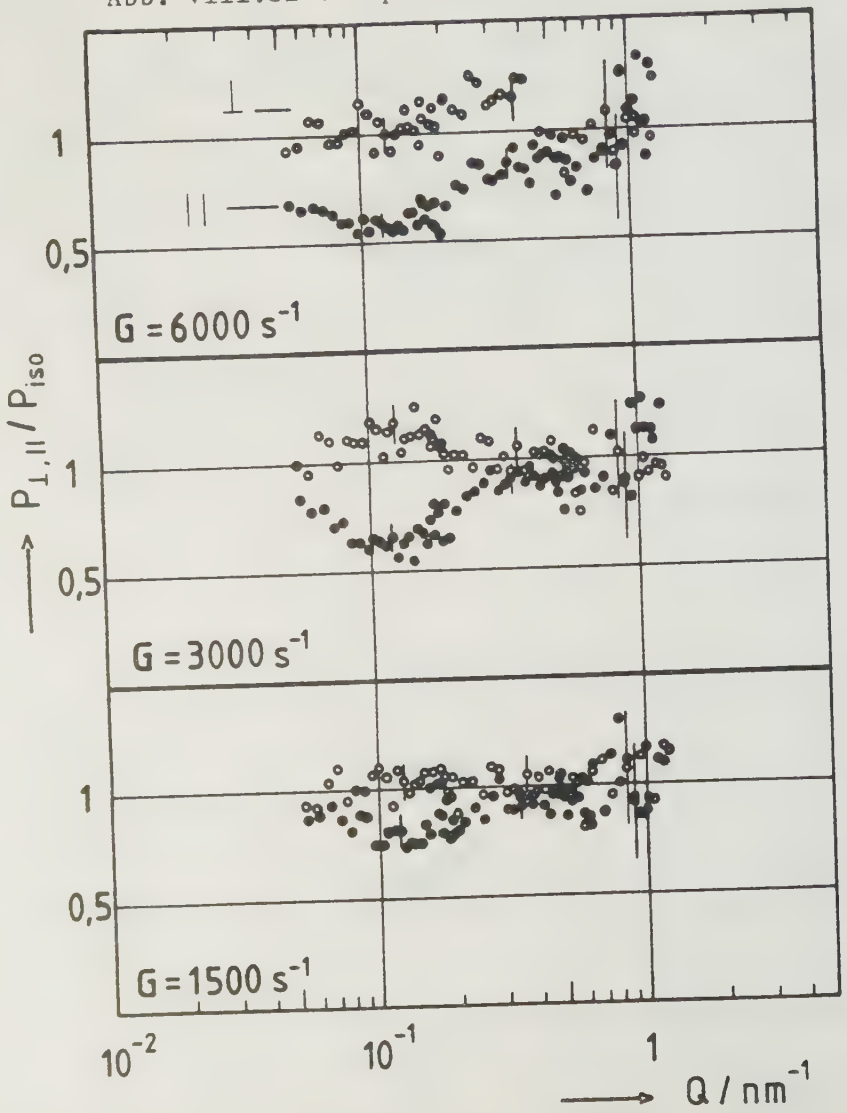


Abb. VIII.33 : Exp.: AUG83

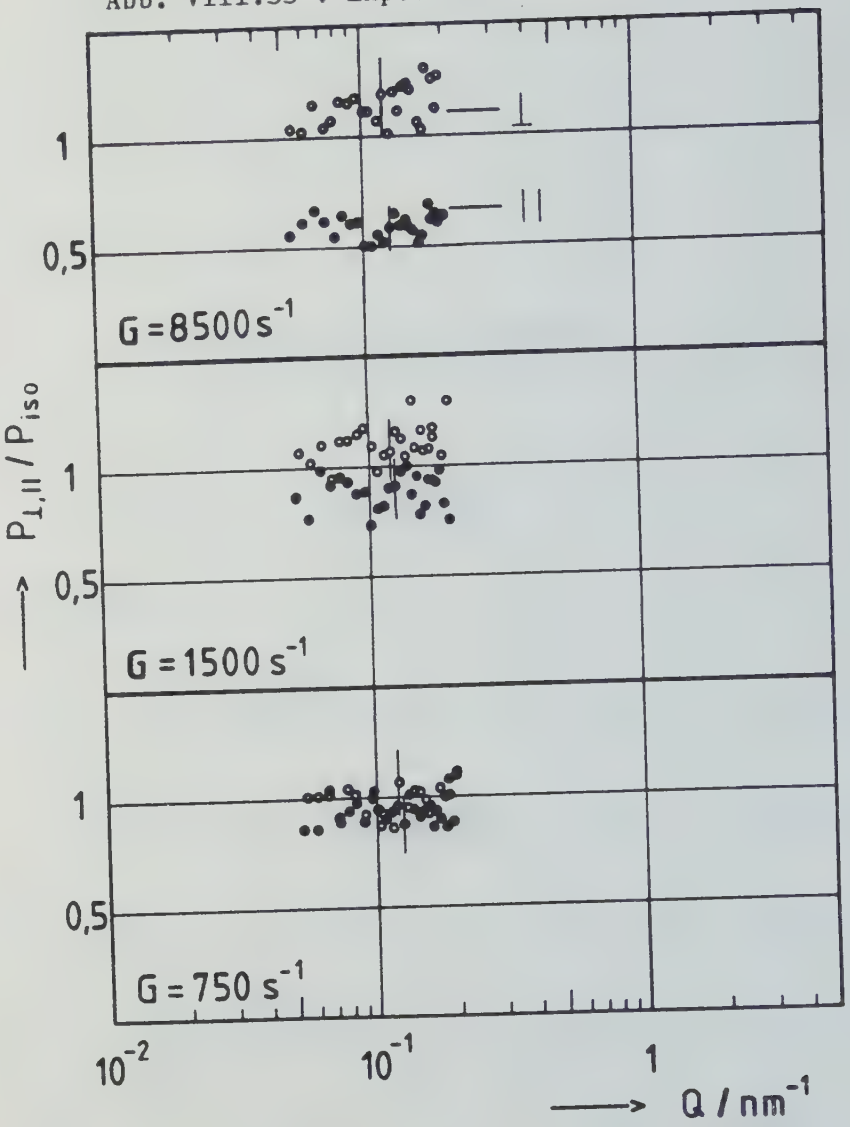


Abb. VIII.34 : Exp.: FEB82

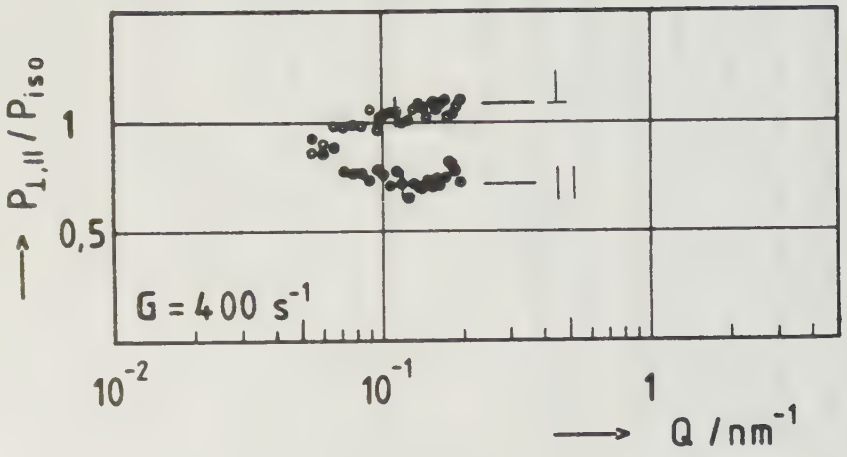


Abb.: VIII.35 : Exp.: MAR84A

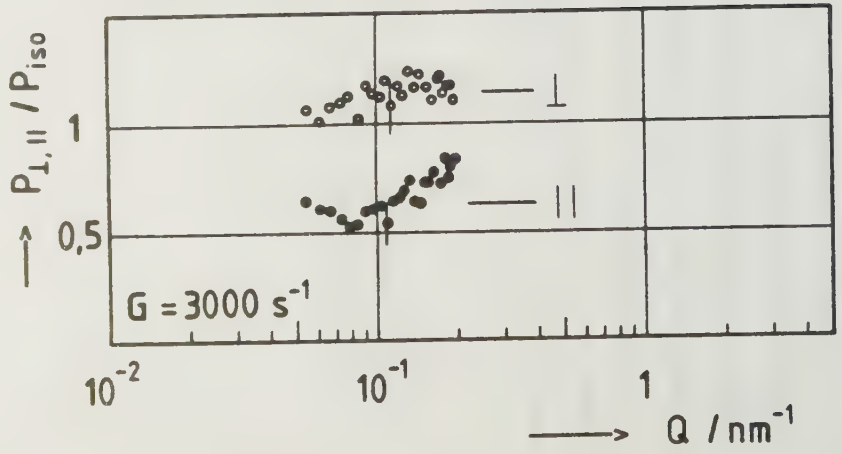
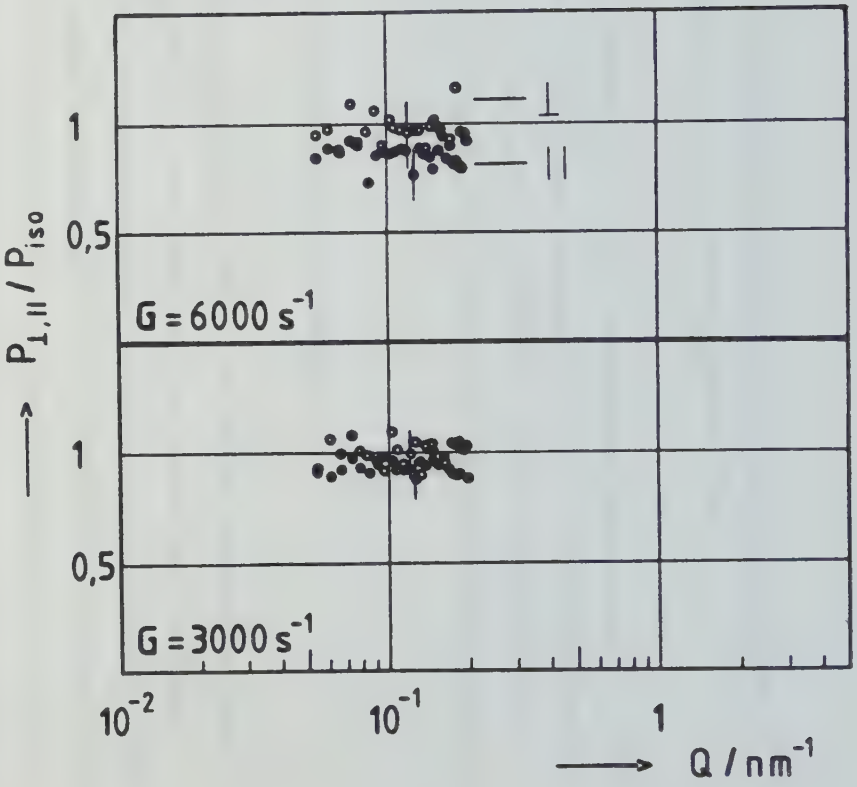


Abb. VIII.36 : Exp.: MAR84B



VIII.3. Diskussion des zur Konformationsbestimmung untersuchten Konzentrations- und Impulsübertragsbereiches

Die auf der Zimm-Gleichung (Gl. II.7) basierende Auswertung mit den Gleichungen VI.9 und VI.10 (nach Extrapolation der Streuquerschnitte auf Konzentration $\rho_2=0$ und auf Impulsübertrag Q=0) erfordert eine ausreichende Verdünnung der Polymerlösungen und einen genügend kleinen Winkelbereich im Streuexperiment.

VIII.3.1. Konzentrationsbereich der Lösungen

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente am Höchstflußreaktor des ILL sind einem strikten Zeitplan unterworfen. Um in der zur Verfügung stehenden Meßzeit der Forderung nach einem maximalen relativen Fehler von 1.5 % bis 3 % in der Messung der Streuintensität zu genügen, werden Lösungen im Konzentrationsbereich 0.1 - 1 Gew.% untersucht. Aus einer Betrachtung der Zimm-Gleichung (Gl. II.7) folgt, daß die Nullwinkelstreuung (Extrapolation auf Q=0), mit steigender Konzentration der Lösungen, wegen des zunehmenden Einflusses des A_3-Wertes von einer linearen Konzentrationsabhängigkeit abweicht. Die Anfangssteigung des Konzentrationszweiges ist nach Gleichung VI.9 proportional zu dem A_2-Wert, dessen genaue Bestimmung einen möglichst linearen Verlauf der Kurve erfordert. Bei dem untersuchten Polymer/ Lösungsmittelsystem galt es somit, einen Konzentrationsbereich zu wählen, der einerseits die Anforderung nach der gewünschten linearen Konzentrationsabhängigkeit der Nullwinkelstreuung erfüllt und der andererseits möglichst kurze Meßzeiten für ein Spektrum mit geringem, relativem Fehler in der Streuintensität erlaubt.

Eine erste Näherung für ausreichende Verdünnung, d.h. verschwindenden A_3-Einfluß auf die Nullwinkelstreuung in der Wurzelauftragung erhält man, nach Oberthür, aus der Bedingung (91) :

$$v_a \cdot \rho_2 \leq 1 \ , \qquad \text{(VIII.1)}$$

wobei v_a das spezifische ausgeschlossene Volumen und ρ_2 die Konzentration des Gelösten ist.

Zur Abschätzung von v_a wurden Lichtstreumessungen von Rahlwes an Polystyrol in Toluol (T=25°C) herangezogen (92). Mit der von Rahlwes angegebenen empirischen Beziehung

$$A_2 = 8.05 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{-0.24} \qquad \text{(VIII.2)}$$

und mit $$v_a = 2 \cdot M_w \cdot A_2 \qquad \text{(VIII.3)}$$

erhält man für die hier gemessenen Polystyrole die in Tabelle VIII.3 aufgeführten kritischen Konzentrationen ρ_2^*, oberhalb derer sich, mit dieser Näherung, A_3 zunehmend auf die Nullwinkelstreuung auswirken sollte. Tatsächlich sind diese v_a -Werte als zu hoch anzunehmen, da bei dem hier untersuchten System die Lösungsmittelqualität der Mischung Oligostyrol/ Toluol für Polystyrol schlechter als die von reinem Toluol ist. Aus diesem Grund und wegen der beschränkten Meßzeiten wurden in dieser Untersuchung etwas größere Konzentrationen gewählt (siehe Tabelle VII.2). Im Ergebnis folgt der Verlauf der Nullwinkelstreuung einer linearen Konzentrationsabhängigkeit. Zum Vergleich sind zusätzlich die aus den gemessenen A_2-Werten resultierenden Abschätzungen für die kritischen Konzentrationen in Tab. VIII.3 eingetragen. Der Vergleich mit den in Tabelle VII.2 angegebenen Konzentrationen der Lösungen ergibt, daß die mit der Näherung (Gl. VIII.1) geforderte ausreichende Verdünnung gewährleistet ist.

TABELLE VIII.3 : Spezifisches ausgeschlossenes Volumen von Polystyrol v_a und kritische Konzentration ρ_2^* für den Einfluß des A_3-Wertes auf die Nullwinkelstreuung

	Rahlwes (92) Polystyrol in Toluol (T=30°C)		diese Untersuchung Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol (T=26°C)	
$M_w/10^{-5}\,g \cdot mol^{-1}$	$v_a/cm^3 g^{-1}$	$\rho_2^*/g \cdot cm^{-3}$	$v_a/cm^3 g^{-1}$	$\rho_2^*/g \cdot cm^{-3}$
1.6	145	7	80	12.5
2.8	222	4.5	105	9.5
5.0	345	3	153	6.5

VIII.3.2. Bereich des Impulsübertrages Q

Die Anwendung der Gleichung VI.10 zur Bestimmung des Trägheitsradius für das isolierte Polystyrolmolekül (aus der auf die Konzentration $\rho_2=0$ extrapolierten Streukurve) erfordert Messungen bei ausreichend kleinen Werten für den Impulsbetrag Q. Die Abbildung VIII.37 zeigt den auf 1 normierten Einteilchen-Formfaktor für ein polydisperses Gauß-Knäuel mit der Uneinheitlichkeit U = 0.1081 ((40), vgl. Gl. II.30) zusammen mit der für die Berechnung des Trägheitsradius verwendeten Funktion (Wurzelauftragung)

$$I^{-0\cdot5}(Q) = 1 + \frac{\langle R^2\rangle_z \cdot Q^2}{6}$$

in einer doppeltlogarithmischen Auftragung als Funktion von $\langle R^2\rangle_z^{0\cdot5}\cdot Q$. Man erkennt eine Übereinstimmung beider Kurven für :

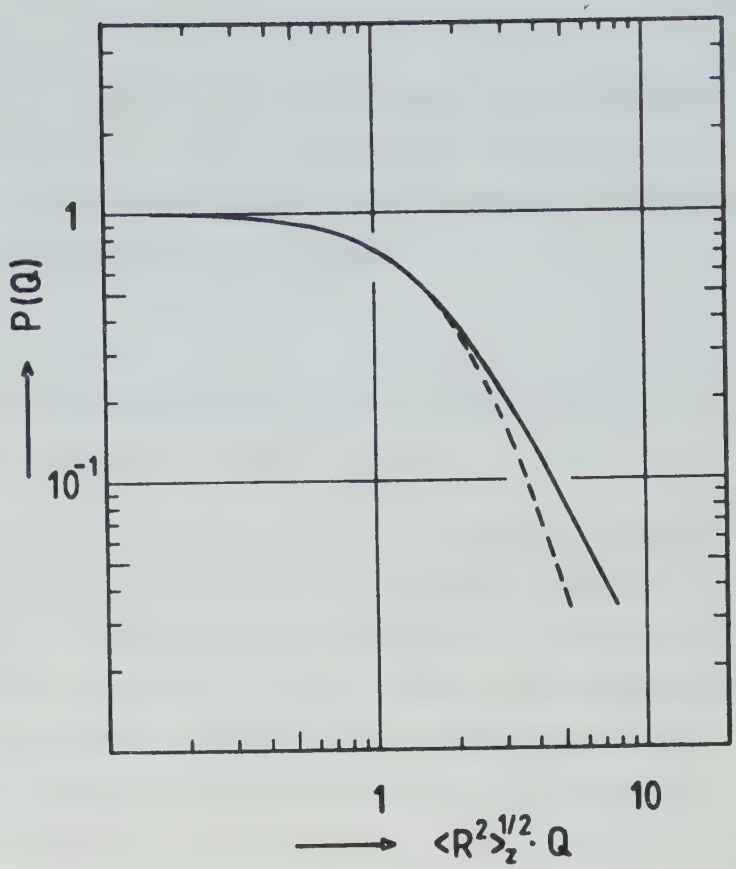
$$\langle R^2\rangle_z^{0\cdot5}\cdot Q \leq 2 \ .$$

Dementsprechend ist in der Wurzelauftragung der auf $\rho_2=0$ extrapolierten Streuintensität bis zu dem Wert $Q^*\simeq 2/\langle R^2\rangle_z^{0\cdot5}$ ein linearer Verlauf zu erwarten. Aus der Steigung der in diesem Bereich angelegten Geraden wird der Trägheitsradius bestimmt (Gl. VI.10).

Bei der im Kleinwinkelbereich benutzten instrumentellen Konfiguration (Wellenlänge λ=1.0 nm, Abstand Probe-Detektor L=10.6 m, Q-Bereich $0.05 \leq Q\ /nm^{-1} \leq 0.2$) zeigen die Wurzelauftragungen für die auf $\rho_2=0$ extrapolierten Streuquerschnitte bei allen Molekulargewichten einen linearen Anfangsbereich, in Übereinstimmung mit der genannten Abschätzung. In dem gewählten Q-Bereich ist also eine Bestimmung des Trägheitsradius möglich, z.B. :

M_w^{GPC} / $10^{-5}\cdot$g mol^{-1}	R_{iso}^{exp} /nm	Q^* /nm^{-1}
1.6	12.1	0.17
2.8	17.0	0.12
5.0	22.3	0.09

Abb. VIII.37 :
Q-Abhängigkeit des Formfaktors eines polydispersen Gauß-Knäuels (U=0.1081, Gl. II.30) und der Funktion
$I^{-0.5}(Q)=1+(R^2 \cdot Q^2)/6.$



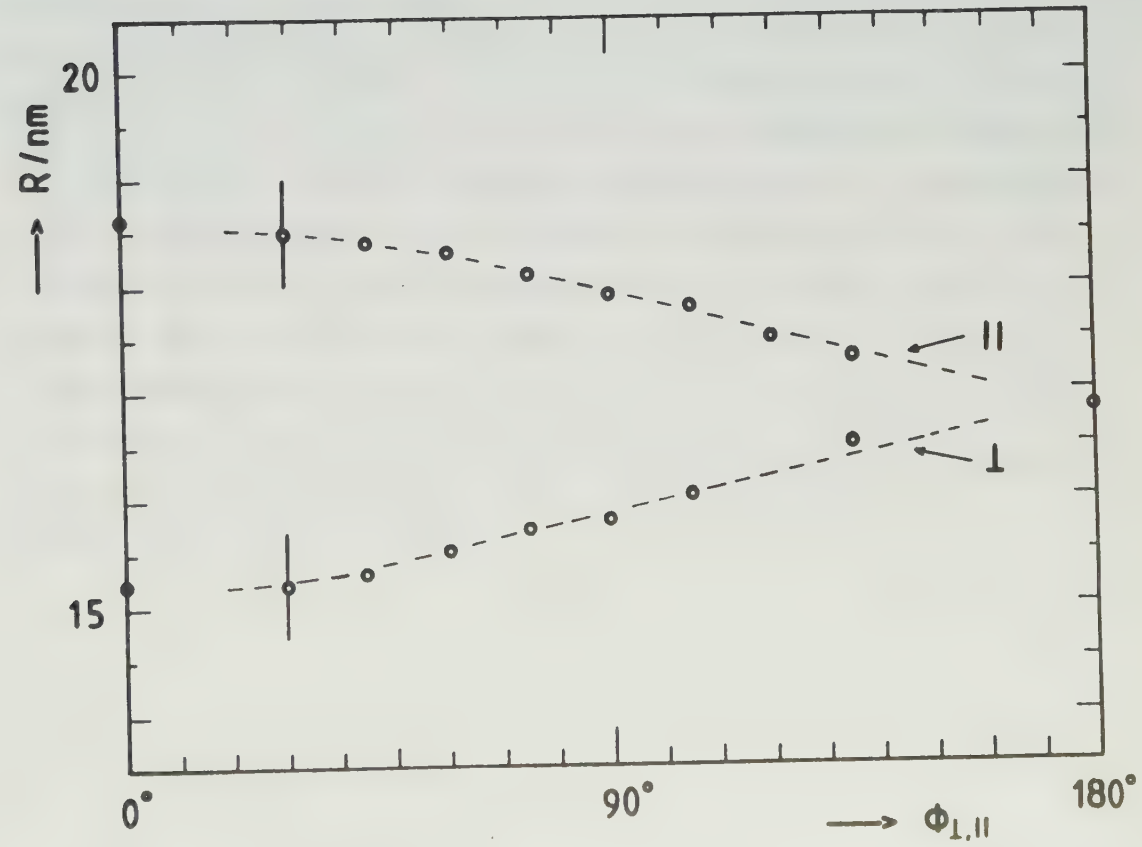


Abb. VIII.38: Abhängigkeit der experimentellen Trägheitsradien $R_\perp$ und $R_\parallel$ vom Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,\parallel}$.

Dies gilt auch für die gescherten Proben, aus deren Auswertung nach entsprechender Extrapolation ($\perp$, $||$) die molekularen Dimensionen $R_\perp$ und $R_{||}$ ermittelt werden. Bei dem größten Molekulargewicht wird dabei allerdings die Grenze des Meßbereichs erreicht.

VIII.4. Diskussion der linearen Extrapolation der radial gemittelten Streuintensität auf Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,||}=0$

Die lineare Extrapolation (s. Kapitel VI.3) der unterschiedlich maskierten, anisotropen Streuintensitäten auf die Detektorrichtungen senkrecht und parallel zur Strömungsgeschwindigkeit ($\perp$, $||$) vereinfacht die Datenauswertung wesentlich, da bei jedem anisotropen Spektrum nur noch zwei Wurzelauftragungen berücksichtigt werden müssen. Es stellt sich die Frage, ob die daraus ermittelten Konformationsparameter mit jenen übereinstimmen, die man aus der Auswertung der Wurzelauftragungen für jede einzelne Maske mit anschließender Extrapolation auf Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,||}=0$ erhält. Dies wurde überprüft. In der Abbildung VIII.38 sind die experimentellen Trägheitsradien $R_\perp$ und $R_{||}$, die man aus den verschieden maskierten Streuintensitäten erhält (Experiment FEB82, G=400 s^{-1}), gegen den Azimutalwinkel $\Phi_{\perp,||}$ aufgetragen. Unter Berücksichtigung des nichtlinearen Verlaufs für kleine Winkel stimmen die auf $\Phi_{\perp,||}=0$ extrapolierten Werte, innerhalb der Fehlergrenzen, gut mit den aus der linearen Extrapolation der Streuintensität ausgewerteten Trägheitsradien überein. Eine Übereinstimmung wird ebenso für das Molekulargewicht und den A_2-Wert festgestellt. Das angewandte Auswertungsverfahren läßt sich mit diesem experimentellen Befund rechtfertigen.

IX. Diskussion

IX. Diskussion

IX.1. Messungen im Kleinwinkelbereich

IX.1.1. Molekulargewichtsabhängigkeit der isotropen Trägheitsradien und der A_2-Werte (Lösungen in Ruhe)

Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Trägheitsradien und der A_2 -Werte des untersuchten Systems, d-8 Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol, wird mit den Ergebnissen der Lichtstreumessungen von Rahlwes an Polystyrol im guten Lösungsmittel Toluol (92) verglichen.

Da man aus Neutronen- und Lichtstreuuntersuchungen jeweils das z-Mittel des Trägheitsradius der Polymerprobe erhält, ist bei verschiedenen Uneinheitlichkeiten ein Vergleich nur sinnvoll für den korrigierten Trägheitsradius, den ein monodisperses Knäuel mit dem Molekulargewicht $M=M_w$ der polydispersen Probe besäße. Die Trägheitsradien aus der vorliegenden Untersuchung werden deshalb mit der von Oberthür vorgeschlagenen Beziehung für expandierte Knäuel (93) korrigiert :

$$R_{korr} = \frac{R_z}{C} \quad \text{mit :} \quad C = \left(\frac{1+2U}{1+U}\right)^{0.5} \cdot \left(\frac{\Gamma\left(\frac{1}{U}+3+\varepsilon\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{U}+3\right)} \cdot \left(\frac{1}{U}+1\right)^{-\varepsilon}\right)^{0.5} \qquad \text{(IX.1)}$$

Es werden die bekannten Uneinheitlichkeiten (siehe Kapitel VII.) und der Expansionsparameter $\varepsilon=0.20$ eingesetzt. (Bei Polymeren mit geringer Uneinheitlichkeit sind die korrigierten Trägheitsradien innerhalb der physikalischen Meßgenauigkeit des Streuexperimentes identisch mit dem z-Mittel. Da die von Rahlwes verwendeten Polystyrolpräparate nahezu monodispers sind ($U \leqq 0.01$), werden deren Trägheitsradien nicht korrigiert). Die Abbildung IX.1 zeigt die korrigierten, isotropen Trägheits-

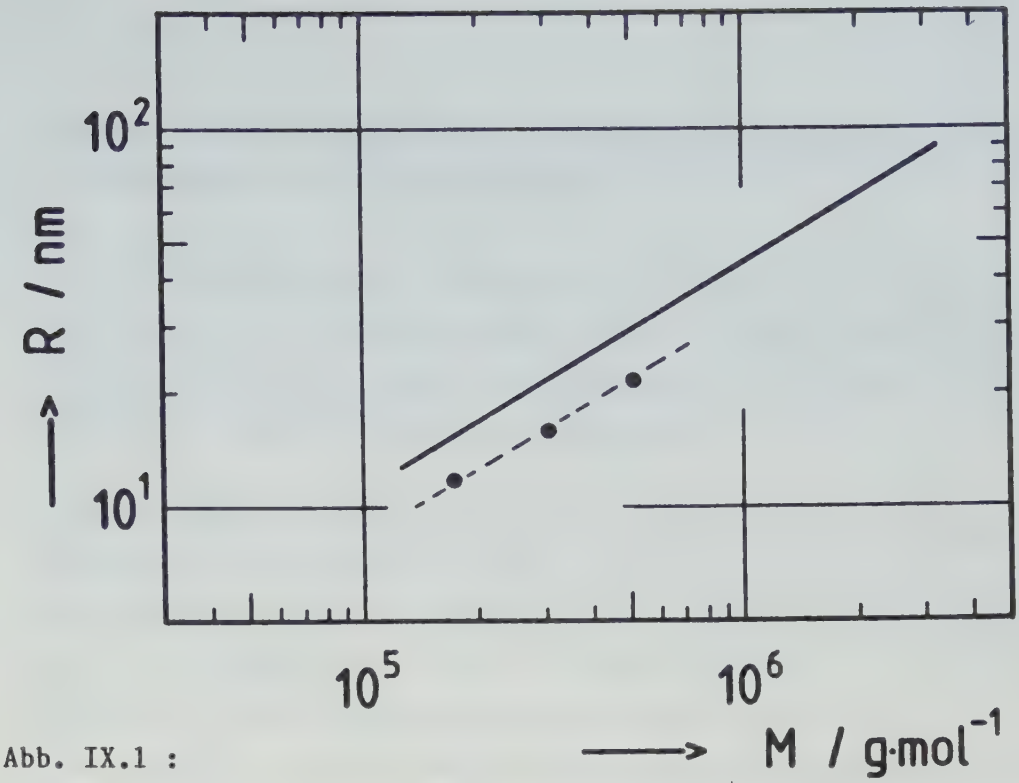


Abb. IX.1 :
Molekulargewichtsabhängigkeit des isotropen Trägheitsradius R_{iso} (Lösungen in Ruhe) von Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol. Durchgezogene Gerade: Ergebnisse von Rahlwes (92), Lichtstreuung von Polystyrol in Toluol.

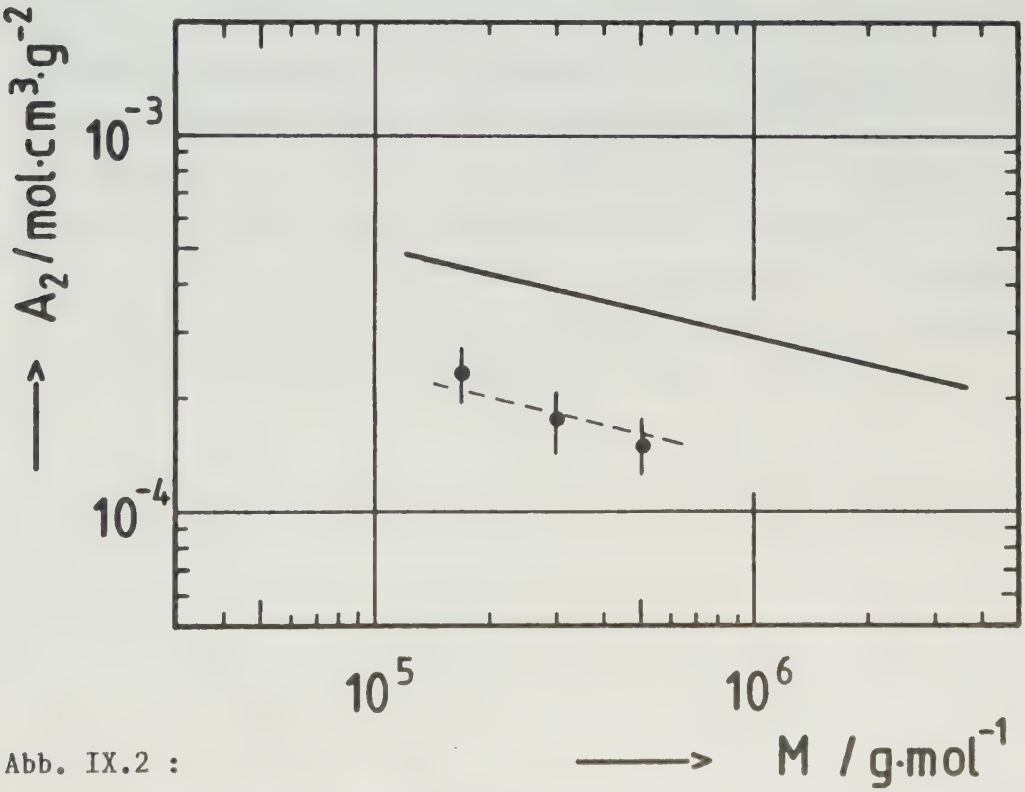


Abb. IX.2 :
Molekulargewichtsabhängigkeit des A_2-Wertes von Polystyrol in Oligostyorl/ Toluol. Durchgezogene Gerade : Ergebnisse von Rahlwes (92).

radien aus dieser Untersuchung, zusammen mit den Werten von Rahlwes, in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Der Trägheitsradius des Polystyrol im Lösungsmittel Oligostyrol/ Toluol ist kleiner als in reinem Toluol. Aus der Molekulargewichtsabhängigkeit mit $R \sim M^{0.6}$ folgt jedoch, daß Oligostyrol/ Toluol immer noch ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel darstellt.

Die Ergebnisse für den zweiten Virialkoeffizienten bestätigen diesen Befund. Sie sind positiv, jedoch kleiner als in reinem Toluol. In der Abbildung IX.2 sind die experimentell bestimmten A_2-Werte (Polystyrol in 73.5 % Oligostyrol / Toluol) und die Ergebnisse von Rahlwes in Abhängigkeit vom Molekulargewicht aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit in der graphischen Auswertung (Extrapolation auf Q=0), kann man eine qualitative Übereinstimmung in der Molekulargewichtsabhängigkeit mit $A_2 \sim M^{-0.24}$ annehmen. Ein signifikanter Unterschied des A_2-Wertes in den beiden Lösungsmittelmischungen mit 73.5 Gew.% und 80.0 Gew.% Oligostyrol wird nicht beobachtet.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Lösungsmittelqualität der in den Scherexperimenten verwendeten Lösungsmittelmischung für Polystyrol schlechter ist, als die von reinem Toluol. Die Polymerkette ist in Oligostyrol/ Toluol aber dennoch expandiert. Der Effekt des ausgeschlossenen Volumens wird außerdem durch die gemessene $Q^{-5/3}$-Abhängigkeit des partiellen, differentiellen Streuquerschnitts (PS d-8, M_w=280000 g/mol) im mittleren Q-Bereich bestätigt (vgl. Abb. VIII.28).

IX.1.2. Konformationsveränderungen im Schergradienten

Die Anisotropie der experimentellen Trägheitsradien $R_{\perp}$ und $R_{||}$ bestätigt zunächst qualitativ die scherabhängige Deformation der flexiblen Polymerkette, in Übereinstimmung mit den theoretischen und experimentellen Ergebnissen anderer Autoren (siehe Kapitel III). In der laminaren Strömung ist das Knäuel orientierenden und deformierenden Kräften ausgesetzt und wird den theoretischen Vorstellungen nach die Gestalt eines Rotationsellipsoides annehmen. Dessen Trägheitsradius R kann mit den Komponenten R_a, R_b und R_c in den Hauptachsenrichtungen (u, v, w) des molekularen Koordinatensystems durch den Massenschwerpunkt formuliert werden

$$\overline{R^2} = \overline{R_a^2} + \overline{R_b^2} + \overline{R_c^2} \quad , \text{ wobei: } \overline{R_a^2} = \frac{\int \rho(u) u^2 du}{\int \rho(u) du} \quad \text{usw.}$$

Nach den Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung (67) und der Lichtstreuung (8) an gescherten Polymerlösungen ist experimentell gesichert, daß sich die lange Molekülachse mit wachsendem Gradienten und zunehmender Deformation in der Ebene von Strömungsgeschwindigkeit und Schergradient im zeitlichen Mittel in Strömungsrichtung orientiert. Der Ausrichtungswinkel χ (zwischen der langen Achse und der Richtung des Schergradienten) ist vom Schergradienten abhängig und nähert sich für unendlich große Gradienten dem Wert $\chi = 90°$.

a. Experimentelle Trägheitsradien und Geometrie des Scherexperimentes

Bei endlichen Schergradienten liegt die lange Achse des anisotropen Knäuels nicht in der Detektorebene. Um die beobachtete Anisotropie quantitativ diskutieren zu können, müssen die im Laborkoordinatensystem (mit Ursprung im Molekülschwerpunkt)

x ≙ Strömungsrichtung ≙ Richtung ||
y ≙ Richtung Schergradient
z ≙ Normale zur Stömungsebene ≙ Richtung $\perp$

ausgewerteten Größen $R_{\perp}$ und $R_{||}$ in Beziehung gesetzt werden zu den Komponenten des Trägheitsradius der deformierten Kette im Molekülkoordinatensystem.

Die Abbildung IX.3 erläutert die geometrischen Verhältnisse im Spalt an einem Schnitt parallel zu der Ebene, in der die Vektoren der Strömungsgeschwindigkeit und des Schergradienten liegen.

Der Neutronenstrahl durchquert die Lösung in dieser Ebene, parallel zur Richtung des Schergradienten und senkrecht zur Achse des rotierenden Zylinders.

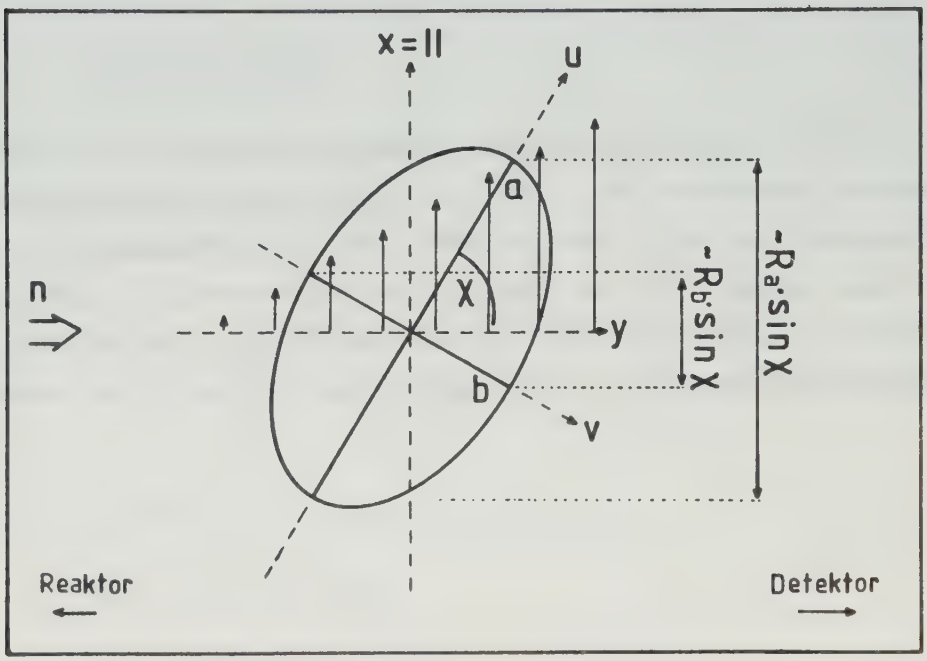


Abb. IX.3 : Schematische Darstellung der deformierten Kette in der Strömungsebene. x:Richtung der Strömungsgeschwindigkeit, y:Richtung des Schergradienten, χ:Ausrichtungswinkel der langen Achse.

Die Ellipse in Abbildung IX.3 deutet einen Schnitt durch die deformierte Kette in der u-v-Ebene des Molekülkoordinatensystems an. Die gestreute Intensität wird in der x-z-Ebene des Laborkoordinatensystems auf dem

Detektor registriert und in der anisotropen Auswertung (vgl. Kapitel VI.) auf die Detektorrichtungen parallel ($\hat{=}$ x) und senkrecht ($\hat{=}$ z) bezüglich der Strömungsrichtung extrapoliert. Aus der Q-Abhängigkeit der extrapolierten Streuintensität in diesen beiden Richtungen folgen die experimentellen Größen $R_{\perp}$ und $R_{||}$. Mit Abbildung IX.3 wird deutlich, daß $R_{||}$ die Summe der auf die x-Achse projizierten Komponenten R_a und R_b des Trägheitsradius erfaßt und der Ausrichtungswinkel χ berücksichtigt werden muß :

$$\frac{1}{3} \cdot \overline{R^2}_{||} = \overline{R_x^2} = \overline{R_a^2} \cdot \sin^2\chi + \overline{R_b^2} \cdot \cos^2\chi \,. \qquad \text{(IX.2)}$$

Dagegen entspricht $R_{\perp}$ der reinen Komponente R_c :

$$\frac{1}{3} \cdot \overline{R^2}_{\perp} = \overline{R_z^2} = \overline{R_c^2} \,. \qquad \text{(IX.3)}$$

Der Faktor 1/3 in beiden Ausdrücken resultiert aus der Tatsache, daß aus den Wurzelauftragungen (der auf die x- und z-Richtung extrapolierten Streuquerschnitte) die Größen $R_{\perp}$ und $R_{||}$ mit der gleichen Beziehung (Gl. VI.9) berechnet werden, nach der der Trägheitsradius eines isotropen Partikels in ruhender Lösung (mit statistischer Orientierung) ausgewertet wird und für dessen Komponenten im Laborkoordinatensystem gilt

$$\overline{R^2} = \overline{R_x^2} + \overline{R_y^2} + \overline{R_z^2}$$

mit $$\frac{1}{3}\overline{R^2} = \overline{R_x^2} = \overline{R_y^2} = \overline{R_z^2} \,,$$

wobei $$\overline{R_x^2} = \frac{\int \rho(x) x^2 dx}{\int \rho(x) dx} \quad \text{usw} \,.$$

Eine Plausibilitätsbetrachtung der beiden Grenzfälle Schergradient G=0 und G→∞ verdeutlicht die Beziehung IX.2. Für G=0 s^{-1} ist die Konformation der Kette ungestört und im Streuexperiment wird in x- und in z-Richtung der isotrope Trägheitsradius R_{iso} beobachtet. Der Ausrichtungswinkel χ ist in ruhender Lösung nach der Definition (49) :

$$\chi = 45° \quad \text{für } G = 0 \; s^{-1}.$$

Mit $\overline{R^2_{||}} = \overline{R^2_{iso}}$ und $\overline{R^2_a} = \overline{R^2_b}$ folgt aus Gleichung IX.2 damit :

$$\frac{1}{3}\overline{R^2_{||}} = \frac{1}{3}\overline{R^2_{iso}} = \overline{R^2_a} = \overline{R^2_b}$$

in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung. Für $G \to \infty$ gilt $\chi \to 90°$ und in x-Richtung wird nur die Komponente R_a erfaßt :

$$\frac{1}{3}\overline{R^2_{||}} = \overline{R^2_a} \ .$$

b. Komponenten des Trägheitsradius der deformierten Kette

In dem hier diskutierten Scherexperiment wird beobachtet (vgl. Tabelle VIII.2, S.109 und Abb. VIII.27, S.110), daß die Größe $R_\perp$ nahezu unabhängig vom Schergradienten ist und innerhalb der Meßgenauigkeit dem isotropen Trägheitsradius R_{iso} entspricht. Für die Komponente R_c des Trägheitsradius des deformierten Knäuel gilt also nach Gl. IX.3 :

$$\overline{R^2_c} = \frac{1}{3}\overline{R^2_{||}} \simeq \frac{1}{3}\overline{R^2_{iso}} \ .$$

Die Größe $R_{||}$ ist vom Schergradienten abhängig und erfaßt nach Gleichung IX.2 die Projektionen der beiden Komponenten R_a und R_b auf die Detektorrichtung parallel zur Strömungsgeschwindigkeit.

Voneinander unabhängige Informationen über die Komponenten R_b und R_c des Trägheitsradius werden aus den Lichtstreuuntersuchungen von Cottrell erhalten (8). In dessen Experiment wurden verdünnte Lösungen von Polyisobutylen in Decalin (also gleichfalls ein flexibles Polymer im guten Lösungsmittel) in einer ähnlichen Couette-Anordnung (jedoch mit anderem optischem Weg von Primärstrahl und Streulicht) geschert. Es konnte sowohl die Gradientenabhängigkeit des Ausrichtungswinkels χ als auch die Variation der einzelnen Komponenten R_a und R_b des Trägheitsradius beobachtet werden; dagegen war keine Aussage über die Komponente R_c möglich. Aus dem Experiment von Cottrell geht hervor, daß

die Komponente R_b sich im Schergradienten nur geringfügig ändert und näherungsweise mit der entsprechenden Komponente des isotropen Trägheitsradius gleichgesetzt werden kann :

$$\overline{R_b^2} \simeq \frac{1}{3}\,\overline{R_{iso}^2} \quad .$$

Im Gegensatz dazu vergrößert sich die Komponente R_a mit zunehmendem Gradienten.

Verknüpft man die Beobachtungen beider Experimente, so kann man festhalten, daß nur eine Komponente des Trägheitsradius (R_a) sich im Schergradienten signifikant vergrößert. Die beiden anderen Komponenten (R_c, aus dieser Untersuchung und R_b, nach Cottrell) verändern sich nicht wesentlich. Daraus wird geschlossen, daß die a-Achse der deformierten Kette in der durch Strömungsgeschwindigkeit und Schergradient definierten Ebene mit wachsendem Gradienten gestreckt und in Strömungsrichtung orientiert wird, während die dazu senkrechten Achsen b und c offensichtlich unverändert bleiben. Folglich nimmt das hydrodynamische Volumen des Knäuels im Schergadienten zu.

Mit diesen Ergebnissen folgen aus den Gleichungen IX.2 und IX.3 die Komponenten des Trägheitsradius der deformierten Kette :

$$\overline{R_a^2} = \frac{\overline{R_{\parallel}^2} - \overline{R_{iso}^2} \cdot \cos^2\chi}{3 \cdot \sin^2\chi} \qquad \text{(IX.4)}$$

$$\overline{R_c^2} = \overline{R_b^2} = \frac{1}{3}\,\overline{R_{\perp}^2} \simeq \frac{1}{3}\,\overline{R_{iso}^2} \quad . \qquad \text{(IX.5)}$$

c. Dehnungsverhältnisse der Molekülhauptachsen und Deformationsverhältnis der Kette

Die Deformation der Kette wird in der weiteren Diskussion mit den Komponenten des Trägheitsradius R_a, R_b und R_c beschrieben. Als Dehnungs-

verhältnisse der Molekülhauptachsen kann man definieren :

$$\varepsilon_a^2 = \frac{\overline{R_a^2}}{\overline{R_{a,o}^2}} \quad ; \quad \varepsilon_b^2 = \frac{\overline{R_b^2}}{\overline{R_{b,o}^2}} \quad ; \quad \varepsilon_c^2 = \frac{\overline{R_c^2}}{\overline{R_{c,o}^2}} \quad .$$

Der Index O kennzeichnet die jeweilige Komponente in ruhender Lösung (G = 0). Aus den Resultaten des letzten Abschnitts (IX.1.2.b) folgt :

$$\varepsilon_b^2 = \varepsilon_c^2 = 1$$

und für die lange Achse a :

$$\varepsilon_a^2 = \frac{3 \cdot \overline{R_a^2}}{\overline{R_{iso}^2}} = \frac{\overline{R_{||}^2} - \overline{R_{iso}^2} \cdot \cos^2\chi}{\overline{R_{iso}^2} \cdot \sin^2\chi} \quad . \qquad \text{(IX.6)}$$

Mit den Dehnungsverhältnissen kann man das Deformationsverhältnis der Kette definieren :

$$\frac{\overline{R^2}}{\overline{R_{iso}^2}} = \frac{1}{3} \cdot (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2 + \varepsilon_c^2) \simeq \frac{\varepsilon_a^2}{3} + \frac{2}{3} = \frac{\overline{R_{||}^2} - \overline{R_{iso}^2} \cdot \cos^2\chi}{3 \cdot \overline{R_{iso}^2} \cdot \sin^2\chi} + \frac{2}{3} \quad . \text{(IX.7)}$$

Um das Dehnungsverhältnis der langen Achse und das Deformationsverhältnis mit den experimentellen Größen $R_{||}$ und R_{iso} berechnen zu können, muß der Ausrichtungswinkel χ, der in diesem Experiment nicht beobachtet werden kann, bekannt sein. Nach den bereits zitierten Strömungsdoppelbrechungs- und Lichtstreuuntersuchungen (67,8) an gescherten Lösungen flexibler Polymere ist χ als Funktion des Orientierungsparameters β bestimmt worden. Die in verschiedenen Messungen beobachtete Gradientenabhängigkeit des Ausrichtungswinkels ist experimentell fundiert und stimmt mit den theoretischen Modellvorhersagen für flexible Ketten gut überein. Im folgenden wird die von Cottrell (8) angegebene Beziehung verwendet :

$$\chi = 45^\circ + \frac{1}{2} \operatorname{arctg}\left(\frac{\beta}{3.6}\right) . \qquad \text{(IX.8)}$$

Die dimensionslose Größe β ist der reduzierte Gradient :

$$\beta = \frac{[\eta] \cdot \eta_{LM} \cdot M_w \cdot G}{R \cdot T} \qquad \text{(IX.9)}$$

(Allg. Gaskonstante $R = 8.31 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Molekulargewicht M_w, Lösungsmittelviskosität η_{LM}, Schergradient G und Temperatur T sind bekannte Parameter des Scherexperimentes. Die Bestimmung des Staudinger-Index $[\eta]$ ist wegen der hohen Lösungsmittelviskosität bei dem System Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol nur in dem in Kapitel VII.1 beschriebenen Rotationsviskosimeter (HAAKE-Viscometer) möglich. Im vorgegebenen Konzentrationsbereich ist $[\eta]$daher mit einem Fehler von ±25-50 % behaftet. Um den reduzierten Gradienten β nach Gl. IX.9 berechnen zu können, wird deshalb $[\eta]$ in der folgenden Weise abgeschätzt : einerseits kann der Staudinger-Index mit der von Rahlwes (92) zitierten $[\eta]$-M-Beziehung von Bywater (94) aus Viskositätsmessungen an Polystyrol in Toluol bei T=30°C

$$[\eta] \ /cm^3 \cdot g^{-1} = 1.04 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.73} / g \cdot mol^{-1} \qquad \text{(IX.10)}$$

für die verschiedenen Molekulargewichte berechnet werden. Dies dürfte eine obere Näherung für $[\eta]$ von Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol darstellen, da die Lösungsmittelmischung dem Toluol chemisch ähnlich ist und ebenfalls ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel darstellt (die A_2-Werte des Systems sind jedoch etwas kleiner als diejenigen von Polystyrol in reinem Toluol, vgl. Abschnitt IX.1.1.). In Tabelle IX.1 sind die so berechneten Staudinger-Indices als $[\eta]_V$ gekennzeichnet.

Andererseits erhält man eine untere Näherung für den Staudinger-Index des hier untersuchten Systems, wenn $[\eta]$ aus den im Streuexperiment bestimmten Trägheitsradien R_{iso} mit der Beziehung (33)

$$[\eta] = (10\pi/3) \cdot N_L \cdot \xi^3 \cdot R_{iso}^3 / M_w \qquad \text{(IX.11)}$$

berechnet wird. Die dimensionslose Größe ξ verknüpft das hydrodynamische Knäuelvolumen ($[\eta] \cdot M$) mit dem geometrischen (R^3). ξ hängt mit

der Durchspülungs-"Konstanten" Φ nach Flory und Fox (95) wie folgt zusammen :

$$\Phi = 4.291 \cdot 10^{21} \cdot \xi^3 \quad , \quad \text{mit } \Phi \cdot (6 \cdot \overline{R^2})^{3/2} = [\eta]/(cm^3 g^{-1}) \cdot 100 \cdot M_w$$

Der theoretische Wert ist ξ=0.875 (23). Tatsächlich variiert ξ in Abhängigkeit von der Polymer-/ Lösungsmittelwechselwirkung zwischen 0.775 und 0.86 (96). Für das System Polystyrol in Toluol kann ξ mit den Trägheitsradien aus der Lichtstreumessung nach Rahlwes (92) und mit der Beziehung IX.10 für $[\eta]$ berechnet werden (siehe Tab. IX.1). Mit diesen Werten für ξ , den isotropen Trägheitsradien von Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol (vgl. Tabelle VIII.2) und Gl. IX.11 erhält man für den Staudinger-Index die in Tabelle IX.1 als $[\eta]_L$ bezeichneten Werte.

TABELLE IX.1 : Parameter ξ und beide Näherungen für den Staudinger-Index ($[\eta]_V$, $[\eta]_L$)

$M_w^{NKWS}/10^{-5} g \cdot mol^{-1}$	1.70	3.00	5.10
R^{LS} /nm (92)	15.2	21.5	29.6
η_{LM} /Pas	0.05	0.05 0.20	0.05
ξ	0.805	0.793	0.781
$[\eta]_V$ /$cm^3 \cdot g^{-1}$	68	104	153
$[\eta]_L$ /$cm^3 \cdot g^{-1}$	34	52 37	65

Mit den beiden Näherungen für den Staudinger-Index wird aus Gl. IX.9 der reduzierte Gradient β und aus Gl. IX.8 der Ausrichtungswinkel χ ausgerechnet. Schließlich folgen mit den ausgewerteten Größen $R_{||}$ und R_{iso} das Dehnungsverhältnis der langen Achse ε_a (Gl. IX.6) und das Deformationsverhältnis der Kette $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})$-1 (Gl. IX.7). In Tabelle IX.2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die mit der zweiten Näherung für den Staudinger-Index, $[\eta]_L$, bestimmten Werte sind in Klammern angegeben.

TABELLE IX.2 : Reduzierter Gradient β, Ausrichtungswinkel χ, Dehnungsverhältnis lange Achse ε_a, Deformationsverhältnis der Kette $(\overline{R^2}/\overline{R^2_{iso}})-1$
(Werte in Klammern : Berechnung mit $[\eta]_L$, vgl. Tabelle IX.1)

EXPERIMENT	M_w^{NKWS} / g mol^{-1}	G / s^{-1}	β	χ / °	ε_a	$(\overline{R^2}/\overline{R^2_{iso}})-1$ für $\varepsilon_c^2=\varepsilon_b^2=1$
FEB82 η_{LM}=0.20 Pas	3.00 10^5	400	1.00 (0.35)	53 (48)	1.34 (1.38)	0.26 ± 0.08 (0.30)
DEZ82A η_{LM}=0.05 Pas	3.00 10^5	1500	0.94 (0.47)	52 (49)	1.24 (1.26)	0.18 ± 0.07 (0.20)
	"	3000	1.88 (0.93)	59 (52)	1.45 (1.51)	0.37 ± 0.10 (0.43)
	"	6000	3.75 (1.86)	68 (59)	1.53 (1.61)	0.45 ± 0.10 (0.53)
AUG83 η_{LM}=0.05 Pas	3.00 10^5	750	0.47 (0.23)	49 (47)	1.07 (1.08)	0.05 ± 0.06 (0.05)
	"	1500	0.94 (0.47)	52 (49)	1.22 (1.24)	0.16 ± 0.08 (0.18)
	"	8500	5.32 (2.63)	73 (63)	1.62 (1.71)	0.54 ± 0.11 (0.62)
MAR84A η_{LM}=0.05 Pas	5.10 10^5	3000	4.69 (2.00)	71 (60)	1.53 (1.61)	0.44 ± 0.10 (0.53)
MAR84B η_{LM}=0.05 Pas	1.70 10^5	3000	0.70 (0.35)	51 (48)	1.16 (1.18)	0.12 ± 0.07 (0.13)
	"	6000	1.39 (0.70)	56 (51)	1.31 (1.36)	0.24 ± 0.09 (0.28)

d. Vergleich mit theoretischen Vorhersagen und anderen experimentellen Arbeiten

In Abbildung IX.4 ist das nach Gleichung IX.7 berechnete Deformationsverhältnis der Polystyrolkette (siehe Tabelle IX.2), $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1$, als Funktion des reduzierten Gradienten β doppeltlogarithmisch aufgetragen. Es sind die beiden Ergebnisse dargestellt, die unter Verwendung der zwei Näherungen für den Staudinger-Index ($[\eta]_V$ und $[\eta]_L$, vgl. Tabelle IX.1) resultieren.

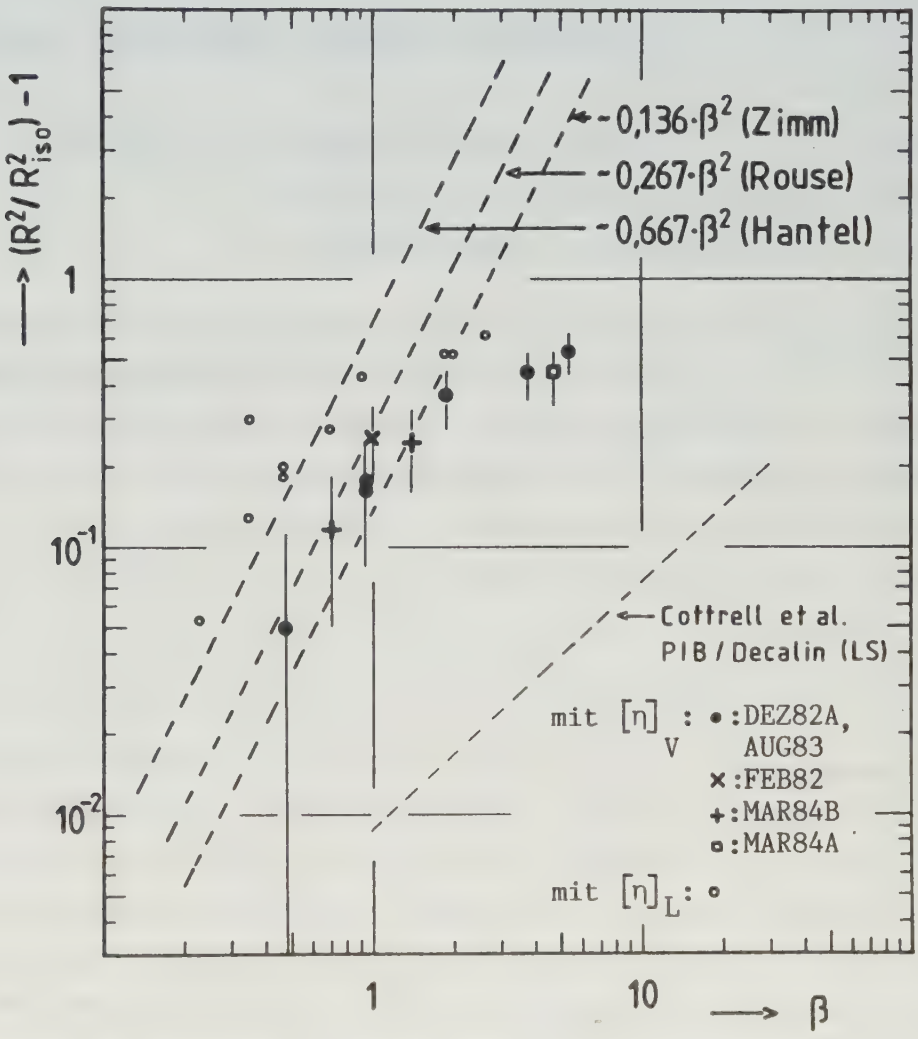


Abb. IX.4 : Deformationsverhältnis der Kette $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1$ in Abhängigkeit vom reduzierten Gradienten $\beta = \frac{[\eta]\cdot\eta\cdot M_w\cdot G}{R\cdot T}$.

Die experimentellen Werte werden mit dem theoretischen Verhalten eines unendlich flexiblen Fadenmoleküls in verdünnter Lösung im Schergradienten verglichen. Für das Verhältnis der Fadenendabstände h und h_o in gescherter und in ruhender Lösung gilt nach der Theorie (54)

$$(\overline{h^2}/\overline{h_o^2})-1 = C\cdot\beta^2 \,. \qquad \text{(IX.12)}$$

Der Vorfaktor C ist eine charakteristische Konstante der verschiedenen Kettenmodelle. Mit der Beziehung zwischen Fadenendabstand und Trägheitsradius :

$$\overline{h^2} = 6\cdot\overline{R^2} \qquad \text{(IX.13)}$$

lautet das theoretische Deformationsverhältnis :

$$(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1 = 0.667\cdot\beta^2 \quad \text{(Hantelmodell)} \qquad \text{(IX.14a)}$$
$$\text{"} \qquad = 0.267\cdot\beta^2 \quad \text{(Frei durchspülte Kette)} \qquad \text{(IX.14b)}$$
$$\text{"} \qquad = 0.136\cdot\beta^2 \quad \text{(Undurchspülte Kette)} \,. \qquad \text{(IX.14c)}$$

Diese theoretischen Beziehungen sind in Abbildung IX.4 ebenfalls eingetragen. Im Vergleich mit dem Experiment erkennt man bei kleinen β-Werten (≤ 1) eine Übereinstimmung in der Steigung. In guter Näherung folgen die mit den beiden Abschätzungen für $[\eta]$ bestimmten, experimentellen Deformationsverhältnisse in diesem Bereich einem β^2-Verhalten. Aufgrund der Unsicherheit im Staudinger-Index, der für das untersuchte System nicht gemessen wurde, und wegen der (mit den Fehlerbalken angedeuteten) Meßungenauigkeit der Größe $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1$ ist mit diesem Scherexperiment jedoch keine eindeutige Zuordnung zu dem Zimm- oder dem Rouse-Modell möglich. Der experimentelle Vorfaktor der β^2-Abhängigkeit liegt für die mit $[\eta]_V$ berechneten Werte zwischen denjenigen des Zimm- und des Rouse-Verhaltens. Für die aus der Näherung $[\eta]_L$ folgenden Werte ist der Vorfaktor noch größer. Allerdings weisen die Ergebnisse anderer Untersuchungen (Quasielastische Neutronenstreuung (77, 97), Strömungsdoppelbrechung (63)) darauf hin, daß bei Polymeren mit hohem Polymerisationsgrad in verdünnten Lösungen eher der Grenzfall der undurchspülten Kette (Zimm-Verhalten) vorliegt. Zumindest qualitativ bestätigen die Resultate dieser Untersuchung aber, daß Polystyrol unter Scherein-

fluß im Bereich kleiner reduzierter Gradienten β , entsprechend dem theoretischen Postulat, wie eine ideal flexible Kette deformiert wird.

Eine Abweichung vom idealen Verhalten eines unendlich flexiblen Knäuels tritt bei größeren β-Werten in Erscheinung und spiegelt den Einfluß der endlichen Steifheit der Polystyrolkette wider, der in den drei zitierten Kettenmodellen nicht berücksichtigt wird. Das experimentelle Deformationsverhältnis weicht deutlich von der β^2-Abhängigkeit ab und zeigt mit zunehmendem β einen geringeren Anstieg. Die freie Rotation der Kettensegmente ist durch intramolekulare Potentialbarrieren eingeschränkt. Mit wachsendem reduziertem Gradienten wirkt deshalb ein zunehmender Widerstand der Kettendeformation entgegen. Nach einer Arbeit von W. Kuhn und H. Kuhn über die Bedeutung der beschränkt freien Drehbarkeit für die Viskosität und die Strömungsdoppelbrechung von Polymerlösungen (47) kann von einer inneren Viskosität des Fadenmoleküls gesprochen werden.

Mit dem Konzept der inneren Viskosität wurde von Cerf (56) das Deformationsverhältnis als Funktion des reduzierten Gradienten β für Polymerketten mit endlicher Steifheit berechnet. Als Maß für die effektive Flexibilität der Kette wird der dimensionslose Parameter n definiert

$$n = \frac{N_L \cdot \Psi \cdot 6 \cdot \overline{R^2}}{M_w \cdot [\eta] \cdot \eta_{LM}} \qquad \text{(IX.15)}$$

mit N_L Loschmidtsche Zahl
R Trägheitsradius
$[\eta]$ Staudinger Index
η_{LM} Lösungsmittelviskosität
M_w Molekulargewicht
Ψ Koeffizient der inneren Viskosität .

Die Abbildung IX.5 ist der Veröffentlichung von Cerf (56) entnommen und zeigt die theoretischen Deformationsverhältnisse unter Berücksichtigung der inneren Viskosität für das Zimm- und das Rouse-Modell bei Va-

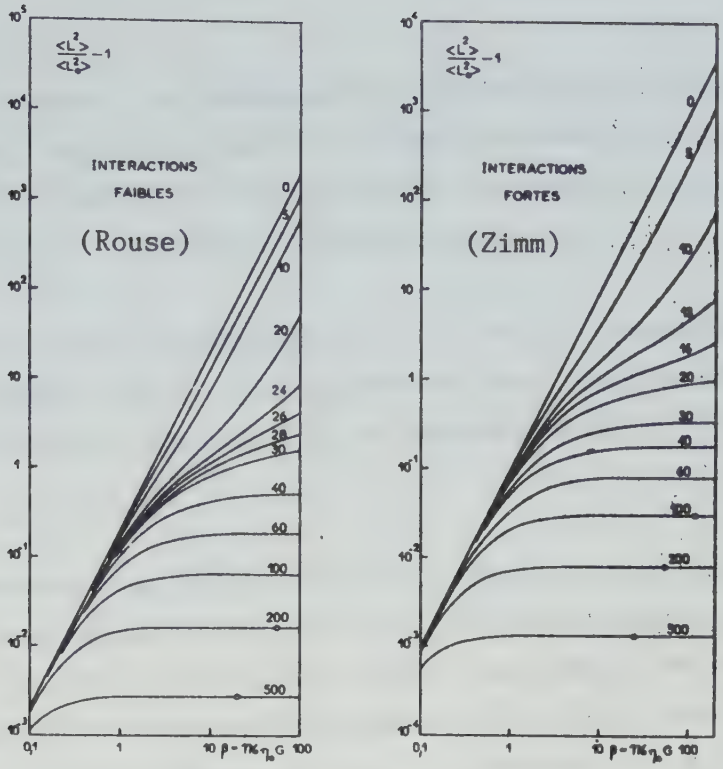
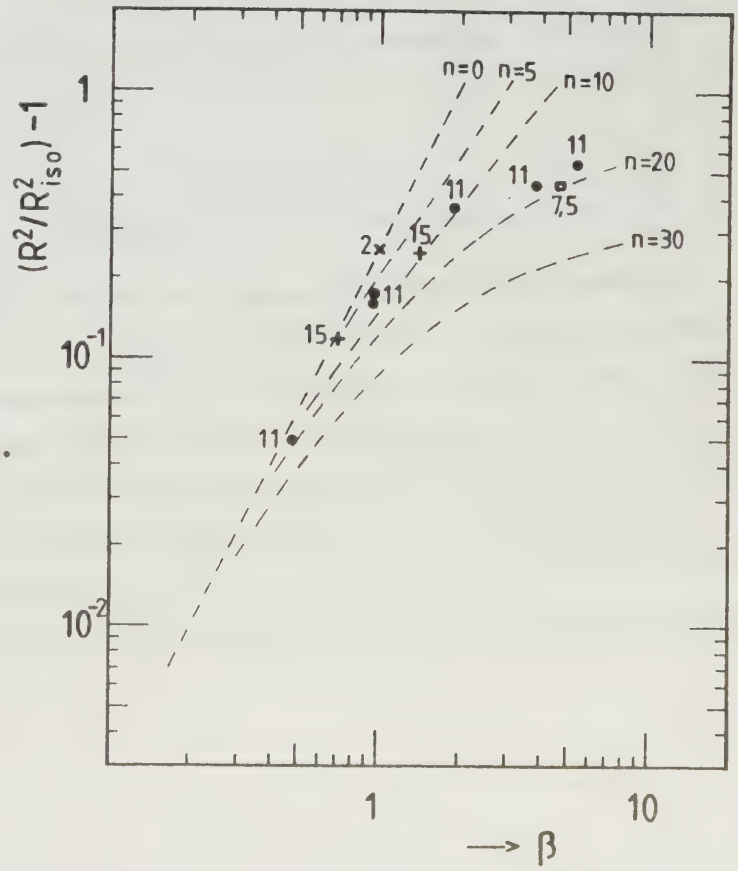


Abb. IX.5 : Theoretische Deformationsverhältnisse als Funktion des reduzierten Gradienten für das Modell der durchspülten (Rouse) und der undurchspülten (Zimm) Kette unter Berücksichtigung der inneren Viskosität nach Cerf. Steifheitsparameter $n = (N_L \cdot \Psi \cdot 6 \cdot \overline{R^2})/(M_w \cdot [\eta] \cdot \eta_{LM})$ (56).

Abb. IX.6 : Vergleich der Cerfschen Theorie für das Zimm-Modell (56) mit den experimentellen Deformationsverhältnissen aus dieser Untersuchung. (Ergebnisse mit der Näherung $[\eta]_V$.



riation des Parameters n in Abhängigkeit vom reduzierten Gradienten β . Der Kurvenverlauf entspricht qualitativ dem experimentellen Ergebnis in der Abbildung IX.4. Mit wachsendem n weicht das Deformationsverhältnis bei großen β -Werten zunehmend von dem β^2-Verhalten ab.

Aus dynamischen Viskositätsmessungen (52) und aus Strömungsdoppelbrechungsuntersuchungen (51) ist der Koeffizient der inneren Viskosität Ψ für Polystyrol bekannt. Mit dem von Cerf angegebenen Wert (51)

$$\Psi = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ g/s}$$

kann man den Steifheitsparameter n für das hier untersuchte System Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol nach Gl. IX.15 abschätzen. In Tabelle IX.3 sind die so berechneten Werte für n aufgeführt. Es wurden die beiden Näherungen für den Staudinger-Index ($[\eta]_V$, $[\eta]_L$, Tab. IX.1) verwendet und die Steifheitsparameter sind entsprechend als n_V bzw. n_L gekennzeichnet.

TABELLE IX.3 : Steiheitsparameter n_V , n_L (nach Cerf (56))

M_w^{NKWS} /10^{-5}g·mol^{-1}	1.7	3.00		5.10
η_{LM} /Pas	0.05	0.05	0.20	0.05
n_V	15	11	2	7.5
n_L	29	22	6	17

Aus Abbildung IX.5 wurden in der Auftragung für das Zimm-Verhalten die den Parametern n = 5, n = 10, n = 20 und n = 30 entsprechenden Werte näherungsweise abgelesen. Sie sind zusammen mit den experimentellen Deformationsverhältnissen aus der Abschätzung mit $[\eta]_V$ noch einmal in der folgenden Abbildung IX.6 dargestellt, wobei die den experimenttellen Bedingungen entsprechenden n_V-Werte mit angegeben sind. Die interpolierten, theoretischen Kurven wurden zu kleineren β -Werten hin parallelverschoben und der β^2-Abhängigkeit der experimentellen Werte angepaßt.

Wie der Abbildung IX.6 zu entnehmen ist, kann die Abweichung des experimentellen von dem theoretischen Deformationsverhältnis eines ideal flexiblen Fadens (mit β^2-Verhalten) durch die Größenordnung des Steifheitsparameters n_Ψ , der mit dem Koeffizienten der inneren Viskosität von Polystyrol Ψ abgeschätzt wurde, näherungsweise wiedergegeben werden. Nimmt man für die Polystyrol-Kette die Gültigkeit des Zimm-Modells (undurchspültes Knäuel) an, so wird durch die Cerfsche Theorie der Einfluß der Kettensteifheit auf das Deformationsverhalten im Schergradienten qualitativ richtig beschrieben. Die absoluten Werte für das Deformationsverhältnis sind jedoch größer als die theoretischen Werte. Eine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie kann mit diesen Experimenten nicht festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz könnte die experimentelle Unsicherheit im Wert des Staudinger-Index des untersuchten Systems darstellen.

Zum Vergleich mit der vorliegenden Untersuchung sind in Abbildung IX.4 ebenfalls die Resultate der Lichtstreumessungen von Cottrell an Polyisobutylen/ Dekalin im Schergradienten (8) eingetragen. Die Deformationsverhältnisse, berechnet mit $\varepsilon_b^2=\varepsilon_c^2=1$ und der von Cottrell angegebenen, empirischen Beziehung für das Dehnungsverhältnis der langen Achse :

$$\varepsilon_a = 1 + 0.012 \cdot \beta^{0.9}$$

stimmen nicht mit den Ergebnissen dieser Messungen an Polystyrol überein. $(\overline{R^2}/\overline{R_{iso}^2})-1$ ist deutlich kleiner und folgt einer nahezu konstanten β-Abhängigkeit. Qualitativ verhält sich Polyisobutylen im gesamten gemessenen β-Bereich wie eine Kette mit eingeschränkter Flexibilität. Der Übergang von dem idealen Verhalten einer unendlich flexiblen Kette im Schergradienten zu dem von der endlichen Kettensteifheit beeinflußten Verhalten, der in diesem Scherexperiment an Polystyrol beobachtet wird und der sich in einer zunehmenden Abweichung des Deformationsverhältnisses von der β^2-Abhängigkeit mit wachsendem β äußert, wurde von Cottrell nicht gefunden.

IX.2. Messungen bei größeren Q - Werten

Aus den Auftragungen des experimentellen Formfaktorverhältnisses ($P_{\perp\,||}/P_{iso}$) in Abhängigkeit von Q (Abb. VIII.32 bis VIII.36, S.115-116) geht hervor, daß eine deutliche Veränderung der Konformation der Polystyrolkette in der gescherten Lösung nur in der Richtung parallel zur Strömungsgeschwindigkeit und im Q-Bereich des reziproken Trägheitsradius beobachtet wird ($P_{||}/P_{iso} < 1$, $P_{\perp}/P_{iso} \simeq 1$). Auf der Längenskala kleinerer Kettenabschnitte ($R \cdot Q > 1$), bei größeren Q - Werten, nähert sich das Verhältnis ($P_{||}/P_{iso}$) wieder dem Wert 1 (vgl. Experiment DEZ82A, B, C, Abb. VIII.32).

In den folgenden Abbildungen IX.7 - XI.12 sind die Differenzen der beiden experimentellen Formfaktoren $P_{||}$ und P_{iso} in der Form $-\ln(P_{||}/P_{iso})$ doppeltlogarithmisch gegen Q für jene Experimente dargestellt, in denen das Verhältnis ($P_{||}/P_{iso}$) (bei kleinen Q -Werten) außerhalb der Fehlergrenzen signifikant kleiner als 1 ist (Experiment: DEZ82A, B, C : G=1500, 3000, 6000 s^{-1}, FEB82 : G=400 s^{-1}, AUG83 : G=8500 s^{-1}, MAR84A : G=3000 s^{-1}). Alle Auftragungen zeigen einen charakteristischen Verlauf mit einem Q^2-Anstieg bei kleinen Q-Werten, einem relativ scharf ausgeprägten Maximum und einem anschließendem Abfall von $-\ln(P_{||}/P_{iso})$ mit größer werdendem Q.

Die experimentellen Resultate werden verglichen mit dem theoretischen Formfaktorverhältnis zweier statistischer Kettenmoleküle , deren Trägheitsradien gleich den experimentellen Trägheitsradien R_{iso} und $R_{||}$ sein sollen. Mit der Debye-Gleichung für den Formfaktor eines Gauß-Knäuel ((38), Gl. II.28) lautet das theoretische Verhältnis :

$$\frac{P_{||}(Q)}{P_{iso}(Q)} = \frac{R_{iso}^4}{R_{||}^4} \cdot \frac{(\exp(-R_{||}^2 \cdot Q^2) + R_{||}^2 \cdot Q^2 - 1)}{(\exp(-R_{iso}^2 \cdot Q^2) + R_{iso}^2 \cdot Q^2 - 1)} \quad . \qquad \text{(IX.16)}$$

Im Vergleich mit dem Experiment kann die Knäuelexpansion unberücksichtigt bleiben, da das Verhältnis der Formfaktoren betrachtet werden

soll und die Debye-Kurve für $R \cdot Q \leq 3$ den Formfaktor eines expandierten Knäuels sehr gut wiedergibt ((18), vgl. Abb. II.4). Für kleine Q kann man näherungsweise schreiben :

$$-\ln\left(\frac{P_{||}}{P_{iso}}\right) \simeq (R_{||}^2 - R_{iso}^2) \cdot \frac{Q^2}{3} \sim Q^2 \quad \text{für } Q \to 0 \; . \qquad \text{(IX.17)}$$

Für große Q nähert sich die Funktion $-\ln(P_{||}/P_{iso})$ einem asymptotischen Wert, der von den Größen R_{iso} und $R_{||}$ abhängt :

$$-\ln\left(\frac{P_{||}}{P_{iso}}\right) \simeq \ln\left(\frac{R_{||}^2}{R_{iso}^2}\right) \sim Q^0 \quad \text{für } Q \to \infty \; . \qquad \text{(IX.18)}$$

In den Abbildungen IX. 7 bis IX. 12 ist die Beziehung IX.16 in der Form $-\ln(P_{||}/P_{iso}) = f(Q)$ als gestrichelte Kurve 1 eingetragen.

Die experimentellen Werte stimmen im Bereich kleiner Q in guter Näherung mit dem aus der Debye-Gleichung abgeleiteten theoretischen Verhältnis überein ($-\ln(P_{||}/P_{iso}) \sim Q^2$). Bei großen Q-Werten nimmt das experimentelle Formfaktorverhältnis dagegen ab. Nach den Ergebnissen des Experiments DEZ82A, B, C wird näherungsweise ein Q^{-1}-Verhalten bei allen Gradienten beobachtet. Aus den Untersuchungen im gesamten Q-Bereich folgt also, daß die Segment-Abstandsverteilung, im Vergleich zur Gleichgewichtskonformation in ruhender Lösung, vom Schergradienten offensichtlich weniger stark beeinflußt wird, als die Gesamtgestalt der Kette auf der Längenskala des Trägheitsradius.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich in allen Experimenten (bei verschiedenen Schergradienten, Molekulargewichten und Lösungsmittelviskositäten) die Position des Maximums in der Auftragung $-\ln(P_{||}/P_{iso})$ gegen Q offenbar nicht verändert. In Abbildung IX.13 ist Q_{max} aus den Abbildungen IX.7 bis IX.12 gegen den reduzierten Gradienten β (Tab. IX.2) aufgetragen. Q_{max} ist von β unabhängig und es folgt näherungsweise :

$$Q_{max} \simeq 0.11 \text{ nm}^{-1} \; .$$

Abb. IX.7 - IX.12 : Das Verhältnis des anisotropen (||) zum isotropen (iso) Formfaktor als Funktion $-\ln(P_{||}/P_{iso})$ in Abhängigkeit vom Streuvektor Q.

1: Berechnung mit Gauß'scher Abstandsverteilung für $R_{||}$ und R_{iso} (Gl. IX.16)

2: Abschätzung der Q^{-1}-Asymptote nach Gl. IX.19 für $Q^* = \text{const.} \approx 0.12\ nm^{-1}$

Abb. IX.7 : Exp.: FEB82

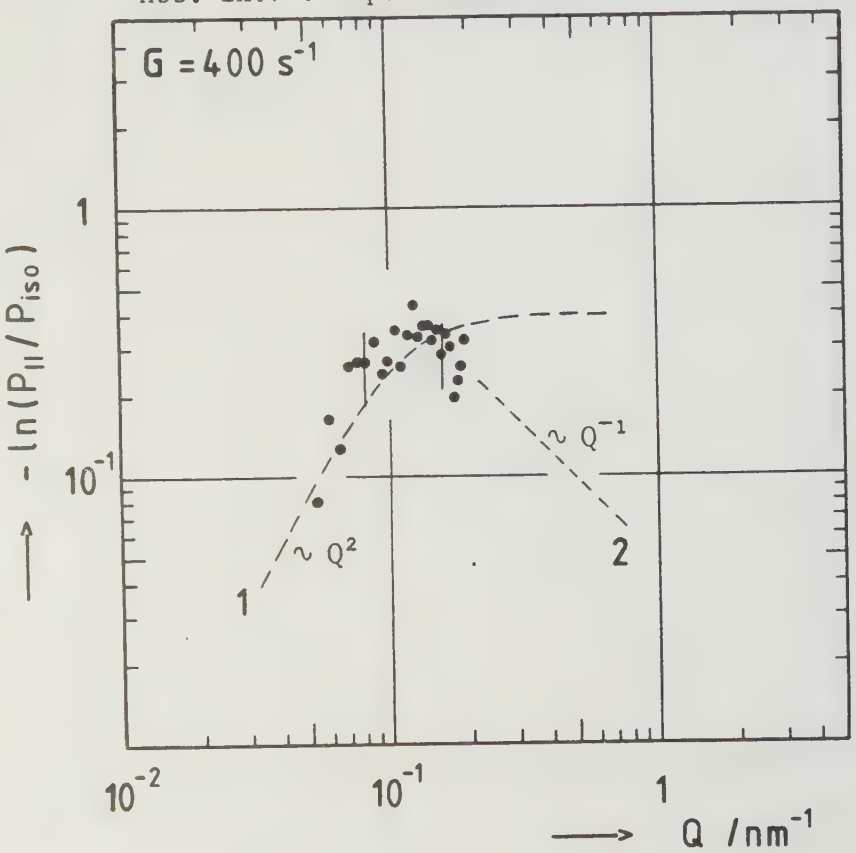


Abb. IX.8 : Exp.: MAR84A

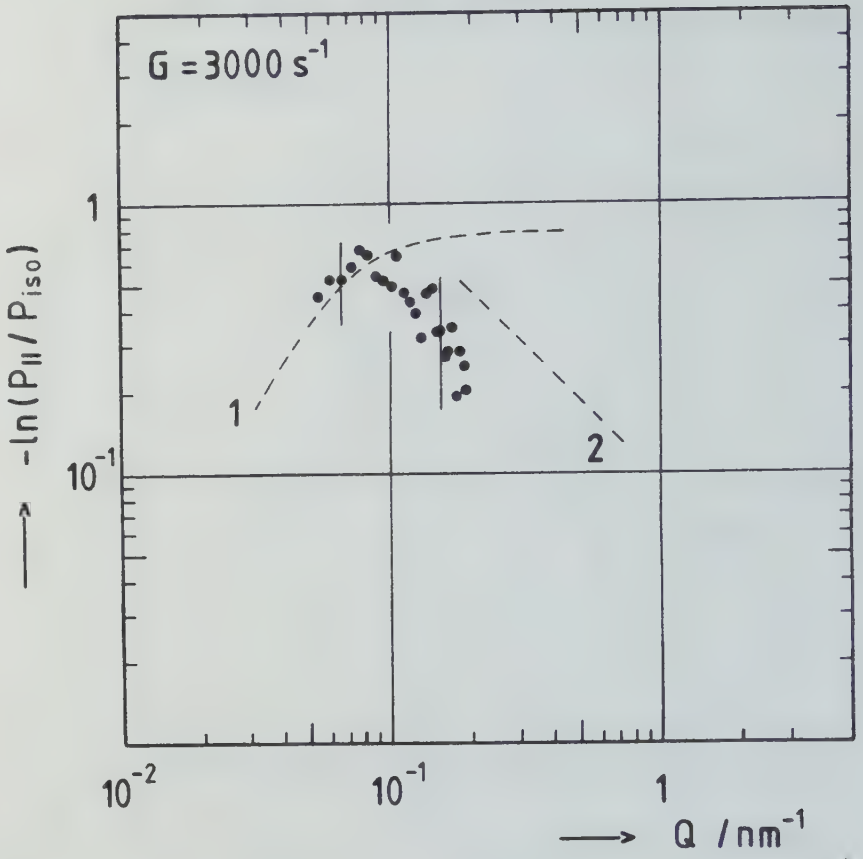


Abb. IX.9 : Exp.: DEZ82A,B,C

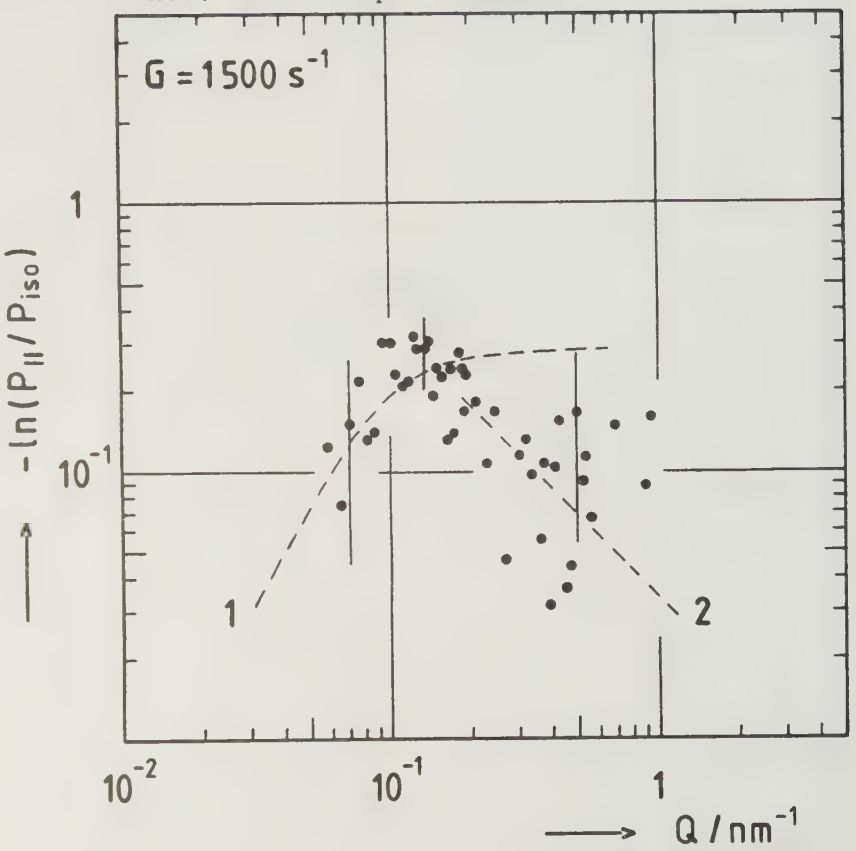


Abb. IX.10 : Exp.: DEZ82A,B,C

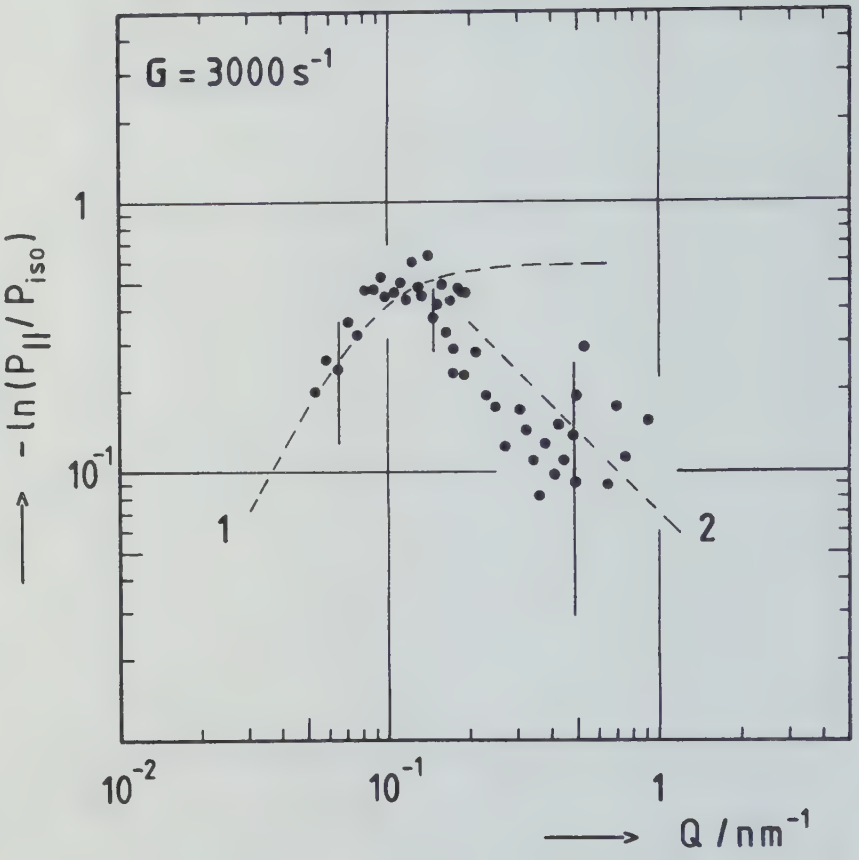


Abb. IX.11 : Exp.: DEZ82A,B,C

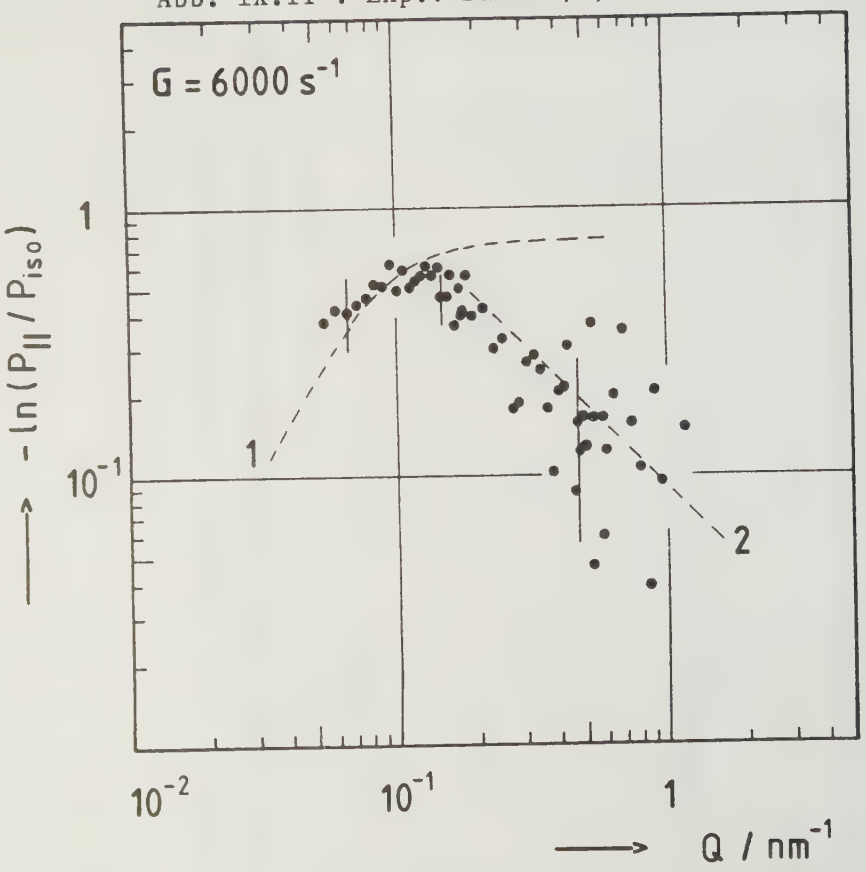
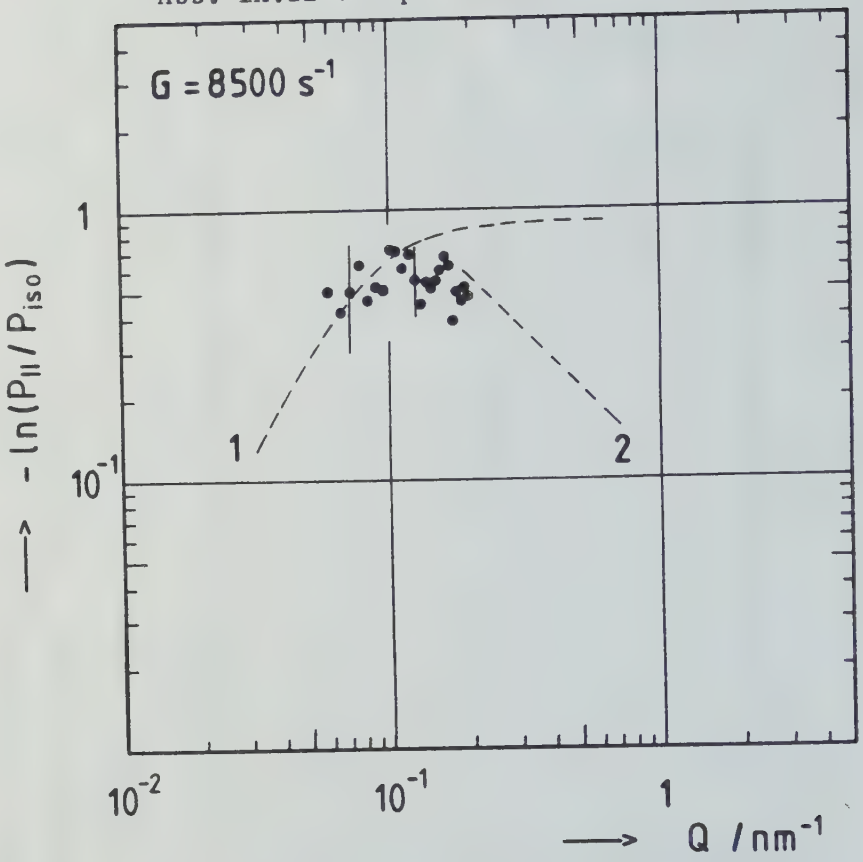


Abb. IX.12 : Exp.: AUG83



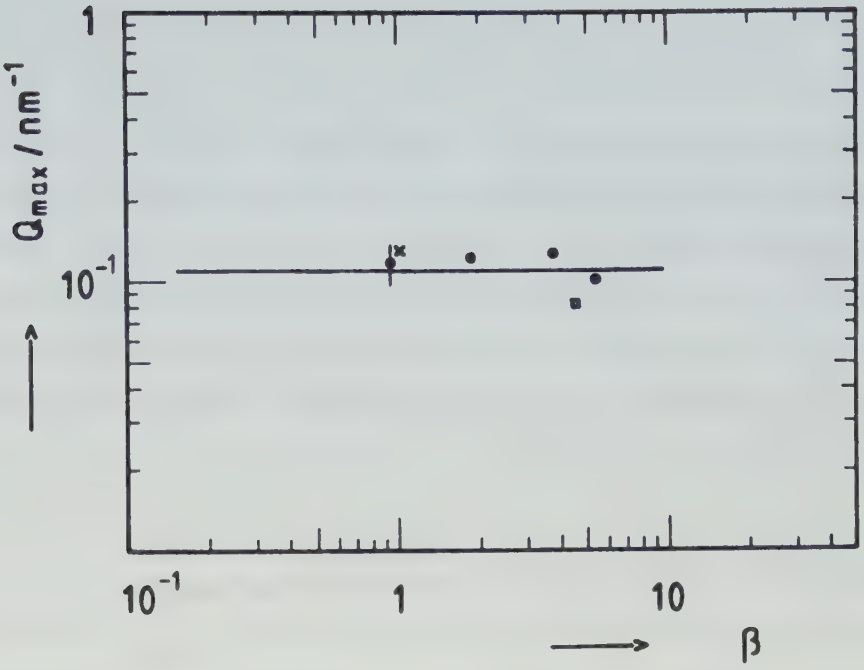


Abb. IX.13 : Die Position des Maximums Q_{max} aus den Auftragungen IX.7 - IX.12 als Funktion des reduzierten Gradienten β.

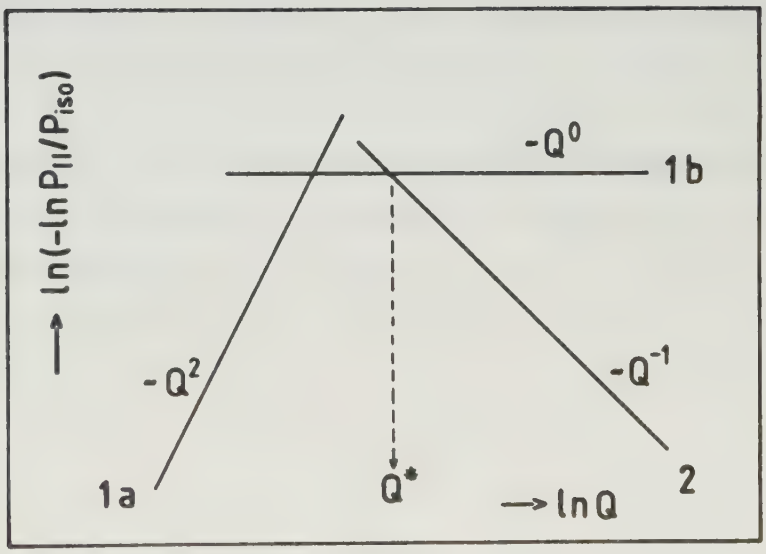


Abb. IX.14 : Schematische Darstellung der verschiedenen Asymptoten in den Auftragungen der Funktion $-\ln(P_{||}/P_{iso}) = f(Q)$ (Abb. IX.7 -IX.12).

Eine vorläufige Interpretation dieser Resultate wird mit folgender Betrachtung versucht. In Abbildung IX.14 sind die Asymptoten aus den Auftragungen $-\ln(P_{||}/P_{iso})=f(Q)$ noch einmal schematisch dargestellt. Mit der Gl. IX.16 für das theoretische Formfaktorverhältnis wird die unveränderte Abstandsstatistik im Schergradienten im ganzen Q-Bereich beschrieben. Aus den Gl. IX.17 und IX.18 folgen die zugehörigen Asymptoten 1a und 1b in Abbildung IX.14. Das beobachtete Q^{-1}-Verhalten (Asymptote 2 in Abb. IX.14) entspricht der Annäherung an die vom Schergradienten unbeeinflußte Ruhestatistik. Es soll angenommen werden, daß die Höhe und die unveränderte Position des Maximums sowie der gemeinsame Q^{-1}-Abfall bei größeren Q-Werten durch einen konstanten Schnittpunkt Q^* der Q^0- mit der Q^{-1}-Asymptote charakterisiert sind. Wie die Abbildung IX.14 schematisch erläutert, wird der Wert für Q^* dabei etwas größer sein als Q_{max}. Für den Schnittpunkt Q^* kann man ansetzen (siehe Gl. IX.18):

$$A\cdot(Q^*)^{-1} = \ln(R^2_{||}/R^2_{iso}) \quad . \qquad \text{(IX.19)}$$

Schätzt man versuchsweise $Q \simeq 0.12\ nm^{-1}$, so folgt aus Gl. IX.19 mit den Werten $R_{||}$ und R_{iso} aus Tab. VIII.2 der Vorfaktor A für die verschiedenen Experimente und die Höhe der Asymptote $A\cdot Q^{-1}$ kann mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

In den Abbildungen IX.7 bis IX.12 ist die aus dem angenommenen konstanten Schnittpunkt $Q^*=0.12\ nm^{-1}$ abgeleitete Asymptote als Gerade 2 eingetragen. Ihre Lage stimmt im Bereich $Q > 0.1\ nm^{-1}$ qualitativ gut mit den beobachteten Verhältnissen $-\ln(P_{||}/P_{iso})$ (bis auf ein Beispiel, siehe Abb. IX. 8) überein.

IX.3. Zusammenfassung der Ergebnisse und der Diskussion

Messungen bei kleinen Q-Werten ($R \cdot Q < 1$) :

1. Molekulargewichtsabhängigkeit von Trägheitsradius und A_2-Wert bestätigen, daß die Polystyrolkette expandiert ist ($R \sim M^{0.6}$) und daß die viskose Lösungsmittelmischung Oligostyrol + Toluol für Polystyrol ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel darstellt ($A_2 > 0$, $A_2 \sim M^{-0.24}$).

2. Mit der NKWS werden Veränderungen der molekularen Dimensionen direkt beobachtet. Es wird eine Anisotropie der experimentellen Trägheitsradien $R_{||}$ und $R_{\perp}$ in den Richtungen $||$ und $\perp$ bezüglich der Strömungsrichtung im Spalt (Lösungen im Schergradienten) im Vergleich zu R_{iso} (Lösungen in Ruhe) festgestellt : $R_{||} > R_{iso}$, $R_{\perp} \simeq R_{iso}$.

3.a. Mit den Ergebnissen anderer Autoren (Lichtstreuung, Strömungsdoppelbrechung an gescherten Polymerlösungen) kann der Ausrichtungswinkel χ der langen Achse des deformierten Knäuels in der Strömungsebene ausgerechnet werden ($\chi = 45° + (1/2) \cdot \mathrm{arctg}(\beta/3.6)$):
χ ist eine Funktion des reduzierten Gradienten $\beta = \frac{[\eta] \cdot \eta_{LM} \cdot M_w \cdot G}{R \cdot T}$, Schergradient G, Molekulargewicht M_w, Lösungsmittelviskosität η_{LM} und Temperatur T sind experimentelle Parameter. Der Staudinger-Index $[\eta]$ wird näherungsweise aus Viskositätsmessungen und aus Messungen der Trägheitsradien von Polystyrol in Toluol sowie von Polystyrol in Oligostyrol/ Toluol abgeschätzt. Somit können β und χ berechnet werden.

b. Aus Lichtstreuuntersuchungen von Cottrell geht hervor, daß die Komponente R_b des Trägheitsradius der deformierten Kette (im Molekülkoordinatensystem) sich im Schergradienten nicht verändert. In der vorliegenden Untersuchung wird beobachtet, daß sich die Komponente R_c nicht verändert. Die Komponente R_a des Trägheitsradius vergrößert sich dagegen, d.h. das hydrodynamische Volumen der Kette nimmt zu.

4. Mit den ausgewerteten Größen $R_{||}$ und $R_{\perp} \simeq R_{iso}$ und den Informationen 3.a.-b. wird das Deformationsverhältnis der Kette $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1$ berechnet und in Abhängigkeit vom reduzierten Gradienten β diskutiert

(universeller Orientierungsparameter für die verschiedenen Scherexperimente).

a. $\beta < 1$: $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1 \sim \beta^2$. Übereinstimmung mit dem theoretischen Verhalten eines unendlich flexiblen Fadens (Zimm-Modell, Rouse-Modell, Hantel-Modell). Die absoluten Werte für das Deformationsverhältnis sind größer als die theoretischen Werte für das Modell der undurchspülten Kette (Zimm), wegen der Unsicherheit im Staudinger-Index ist keine eindeutige Zuordnung zu einem der Modelle möglich.

b. $\beta > 1$: $(\overline{R^2}/\overline{R^2}_{iso})-1$ weicht von dem β^2-Verhalten ab und ist mit zunehmendem β kleiner als das Deformationsverhältnis der ideal flexiblen Kette. Es wird eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie von Cerf festgestellt, die den Einfluß der Kettensteifheit (innere Viskosität) auf das Deformationsverhalten berücksichtigt.

c. Die Resultate von Cottrell an gescherten Polyisobutylen-Lösungen liegen weit unterhalb der theoretischen Vorhersage und zeigen den hier beobachteten Übergang nicht.

Messungen bei größeren Q-Werten :

5. Die Streuexperimente bei größeren Impulsüberträgen Q weisen auf eine nachlassende deformierende Wirkung des Schergradienten im Bereich der Kettensegmentlängen hin. Mit zunehmendem Q wird in den gescherten Lösungen ein Rückgang der Anisotropie der differentiellen Streuquerschnitte in den Richtungen $\perp$ und $\parallel$ bezüglich der Strömungsrichtung beobachtet. Bei großen Q-Werten fallen die Streukurven mit derjenigen des Polystyrol in ruhender Lösung zusammen. Der differentielle Streuquerschnitt in der Richtung $\perp$ ist im gesamten Q-Bereich nahezu identisch mit dem des Polystyrol in ruhender Lösung.

6. Das Formfaktorverhältnis zeigt in der Darstellung $-\ln(P_{\parallel}/P_{iso})=f(Q)$ ein Q^2-Verhalten für kleine Q-Werte. Der Verlauf stimmt in diesem Bereich mit dem theoretischen Formfaktorverhältnis für zwei statistische Ketten (mit den Trägheitsradien $R_{\parallel}$ und R_{iso}) überein. Bei $Q \sim 0.11\ nm^{-1}$ zeigt die Funktion $-\ln(P_{\parallel}/P_{iso})=f(Q)$ ein Maximum. Dessen Höhe variiert, seine Position scheint jedoch bei verschiedenen experimentellen Ausgangsbedingungen unverändert zu bleiben. Bei größeren Q-Werten wird, unabhängig vom Schergradienten, ein Q^{-1}-Verhalten beobachtet.

X. Literaturverzeichnis

X. Literaturverzeichnis

(1) Bird RB, Armstrong RC, Hassager O (1977) "Dynamics of Polymeric Liquids", 2 Bände, John Wiley Sons, New York

(2) Wunderlich W (1978) Compendium 78/79, Ergänzungsband der Zeitschrift Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 806

(3) Toms BA (1948) Proc. 1st Intern. Congr. on Rheology, Vol. 2 S. 135, North Holland, Amsterdam

(4) Shenoy AV (1984) Coll. Polym. Sci., 262, 319

(5) Sandvik EI (1977) Extracellular Microbiol. Polysaccharides, ACS Symposium Series, Vol. 45, 242

(6) Kuhn W, Kuhn H (1943) Helv. Chim. Acta 26, 1394

(7) Cerf R (1959) Fortschr. Hochpolym. Forsch. Bd. 1, 382

(8) Cottrell FR, Merill EW, Smith KA (1969) J. Polym. Sci. A2, 7, 1415

(9) Macconachie A, Richards RW (1978) Polymer 19, 739

(10) Kirste RG, Kruse WA, Schelten J (1972) Makromol. Chem. 162, 299

(11) Couette MM (1890) Ann. Chim. Phys. 6, Ser. 21, 433

(12) a. Schmatz W, Springer T, Schelten J (1974) J. Appl. Cryst. 7, 96
b. Ibel K (1976) J. Appl. Cryst. 9, 296

(13) Marshall W, Lovesey SW (1971) "Theory of Thermal Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford

(14) Lechner RE, Riekel C (1982) "Anwendung der Neutronenstreuung in der Chemie", Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden

(15) Koester L, Rauch H (1981) "Neutron Scattering Lengths" IAEA contract 2517/ RB, Wien

(16) Zimm B (1948) J. Chem. Phys. 16, 1093

(17) Flory PJ, Bueche AM (1958) J. Polym. Sci. 27, 219

(18) Kirste RG, Oberthür RC (1982) "Synthetic Polymers in Solution" in "Small Angle X-Ray Scattering" Ed Glatter O, Kratky O, Academic Press, London

(19) Schulz GV (1939) Z. Physik. Chem. Abt. B. 43, 25

(20) Zimm B (1948) J. Chem. Phys. 16, 1099

(21) Kirste RG, Wunderlich W (1968) Z. Physik. Chem. Neue Folge 58, 133

(22) Yamakawa H (1971) "Modern Theory of Polymer Solutions" Harper & Row, New York

(23) Tanford C (1961) "Physical Chemistry of Macromolecules" John Wiley Sons, New York and London

(24) Kuhn W (1934) Kolloid Z. 68, 2

(25) Flory PJ (1969) "Statistical Mechanics of Chain Molecules" Interscience Publishers, New York

(26) Eyring H (1932) Phys. Rev. 39, 746

(27) Kratky O, Porod G (1949) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68, 1106

(28) a. Kirste RG (1967) Makromol. Chem. 101, 91
b. Kirste RG (1967) J. Polymer Sci. Part C 16, 2039

(29) Volkenstein MV (1963) "Configurational Statistics of Polymer Chains", Interscience Publishers, New York

(30) Birshtein TM, Ptitsyn OB (1966) "Conformations of Macromolecules" Interscience Publishers, New York

(31) Flory PJ (1953) "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaka, New York

(32) Schulz GV, Kirste RG (1961) Z. Physik. Chem. Neue Folge 30, 171

(33) Kirste RG, Wild G (1969) Makromol. Chem. 121, 174

(34) McKenzie DS (1976) Phys. Lett. C27, 35

(35) Fisher ME (1966) J. Chem. Phys. 44, 616

(36) Debye P (1915) Ann. Physik 46, 809

(37) Guinier A (1939) Ann. Phys. 12, 161

(38) Debye P (1947) J. Phys. Colloid. Chem. 51, 18

(39) Zimm B (1948) J. Chem. Phys. 16, 1093

(40) Greschner GS (1973) Makromol. Chem. 170, 203

(41) Sharp P, Bloomfield VA (1968) Biopolymers 6, 1201

(42) Yamakawa H, Fuji M (1974) Macromolecules 7, 649

(43) des Cloiseaux J (1973) Macromolecules 6, 403

(44) McIntyre D, Mazur J, Wims AM (1968) J. Chem. Phys. 49, 2887

(45) Mazur J, McIntyre D, Wims AM (1968) J. Chem. Phys. 49, 2896

(46) Utiyama H, Tsunashima Y, Kurata M (1971) J. Chem. Phys. 55, 3133

(47) a. Kuhn W, Kuhn H (1945) Helv. Chim. Acta 28, 1533
b. Kuhn W, Kuhn H (1946) Helv. Chim. Acta 29, 71

(48) Kuhn W, Kuhn H (1945) Helv. Chim. Acta 28, 97

(49) Cerf R, Scheraga HA (1952) Chem. Revs. 51, 185

(50) Peterlin A (1963) Kolloid Z. 187, 58

(51) Cerf R (1958) J. Phys. Radium 19, 122

(52) Peterlin A (1967) J. Polym. Sci. Part A2, 5, 179

(53) Peterlin A (1957) J. Polym. Sci. 23, 189

(54) Peterlin A, Heller W, Nakagaki M (1958) J. Chem. Phys. 28, 470

(55) Peterlin A, Reinhold Chr (1964) J. Chem. Phys. 40, 1029

(56) Cerf R (1968) C. R. Acad. Sci. C267, 1112

(57) Zimm BH (1956) J. Chem. Phys. 24, 269

(58) Rouse PE (1953) J. Chem. Phys. 21, 1272

(59) Tjakraatmadja H, Hosemann R, Springer J (1980)
Coll. Polym. Sci. 258, 1015

(60) de Gennes PG (1974) J. Chem. Phys. 60, 5030

(61) Peterlin A (1966) Pure Appl. Chem. 12, 273

(62) Fuller GG, Leal LG (1980) Rheol. Acta 19, 580

(63) a. Farrell LJ, Keller A, Miles MJ, Pope DP (1980)
Polymer 21, 129
b. Miles MJ, Keller A (1980) Polymer 21, 1295

(64) Keller A, Odell JA (1985) Coll. Polym. Sci. 263, 181

(65) a. Janeshitz-Kriegl (1969) Fortschr. Hochpolym. Forsch. 6, 170
b. Janeshitz-Kriegl H (1983) "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence" Berlin, New York, Springer

(66) Crowley DG, Frank FC, Mackley MR, Stephenson HH (1976)
J. Polym. Sci. 14, 1111

(67) Peterlin A (1963) J. Chem. Phys. 39, 224

(68) Oberthür RC, unveröffentlichte Messungen

(69) Wieghardt K (1974) "Theoretische Strömungslehre",
Teubner, Stuttgart

(70) Landau LD, Lifshitz EM (1975) "Fluid Mechanics"
Pergamon Press, Oxford

(71) Schurz J (1972) "Viskositätsmessungen an Hochpolymeren",
Verlag Berliner Union, Stuttgart

(72) Weast RC (1980) "Handbook of Chemistry and Physics",
61. ed., CRC Press, Boca Raton, Florida

(73) Ich danke Dr. G. Maret, Max-Planck-Institut, Hochfeldmagnetlabor, Grenoble, für den Hinweis auf dieses Produkt.

(74) Doering E (1968) "Technische Wärmelehre", Teubner, Stuttgart

(75) Schlichting H (1951) Zeit. angew. Math. Mech. 31, 78

(76) H.Krämer (1983) Dissertation, Universität Mainz

(77) Nicholson LK, Higgins JS, Hayter JB (1981) Macromolecules 14, 836

(78) Akcasu AZ, Benmouna M, Han CC (1980) Polymer 21, 866

(79) Büldt G (1972) Dissertation, Universität Mainz

(80) Meyerhoff G (1955) Z. f. phys. Chem. Neue Folge 4, 336

(81) Jacrot B, Zaccai G (1981), Biopolymers 20, 2413

(82) Oberthür RC, Lindner P, unveröffentlichte Messungen

(83) Gosh RE (1981) "A Computing Guide for Small Angle Scattering Experiments", Technical Report 81GH29T, Institut Laue-Langevin, Grenoble

(84) Zimmer G (1978) Diplomarbeit, Universität Mainz

(85) Zimmer G (1985) Dissertation, Universität Mainz

(86) a. Altares T, Wyman DP, Allen VR (1964), J. Polym. Science Part A, Vol 2, 4533

b. Wyman DP, Elyash LJ, Frazer WJ (1965), J. Polym. Science Part A, Vol 3, 681

(87) Ragnetti M (1984) Dissertation, Universität Mainz

(88) Farnoux B, Jannink G (1981) "Small Angle Neutron Scattering by Polymer Solutions" in "Scattering Techniques applied to Supramolecular and Non-Equilibrium Systems", NATO Advanced Studies Institute- Wellesley, Mass. USA, 3/ 15.8.1981

(89) Ballauff M (1981) Dissertation, Universität Mainz

(90) Rawiso M, Duplessix R, Picot C, zur Veröffentlichung angenommen in Macromolecules

(91) Oberthür RC (1975) Makromol. Chem. 176, 3593

(92) a. Rahlwes D (1974) Dissertation, Universität Mainz

b. Rahlwes D, Kirste RG (1977), Makromol. Chem. 178, 1793

(93) Oberthür RC (1978) Makromol. Chem. 179, 2693

(94) Cowie JMG, Worsfold DJ, Bywater S (1961) Trans. Faraday Soc. 57, 705

(95) Flory PJ, Fox Jr TG (1951) J. Am. Chem. Soc. 73, 1904

(96) Krigbaum WR, Carpenter DK (1955) J. Phys. Chem. 59, 1166

(97) Stühn B (1984) Dissertation, Universität Mainz

(98) Chandrasekhar S (1961) "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", Clarendon Press, Oxford

XI. Symbolverzeichnis

XI. Symbolverzeichnis

a_i	: Streulänge des Atomkerns i
ΔA	: Blendenfläche vor der Probe
A_2, A_3	: zweiter, dritter osmotischer Virialkoeffizient
b	: statistisches Fadenelement
b_i	: spezifische Streulänge
Δb	: spezifische Überschußstreulänge, Streulängendichteinkrement, Kontrast
β	: reduzierter Gradient
C	: Anpassungskonstante in den Wurzelauftragungen
D	: Drehmoment
D	: Probendicke
d	: Spaltbreite in den Rotationsküvetten
$\varepsilon_{a,b,c}$	: Dehnungsverhältnis der Molekülachsen a, b, c
G	: Schergradient
$g(\lambda)$	: empirischer Korrekturfaktor
h	: Fadenendabstand
h	: Füllhöhe im Spalt
η	: Viskosität
$[\eta]$	: Staudinger-Index
k	: Boltzmann-Konstante
L	: Abstand Probe-Detektor
L	: Contourlänge
λ	: Wellenlänge der Neutronen
λ	: Wärmeleitfähigkeit
M	: Molekulargewicht des Gelösten
M_w, M_n	: Gewichts-, Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_L	: Masse pro Länge
n	: Steifheitsparameter
N_L	: Loschmidtsche Zahl
ξ	: Parameter des Verhältnisses zwischen dem hydrodynamischen und dem geometrischen Knäuelvolumen

$P(Q)$	: Einteilchen-Formfaktor des Polymerknäuels
Q	: Betrag des Impulsübertrags
R	: Allgemeine Gaskonstante
R	: Trägheitsradius
Re	: Reynoldszahl
r_a, r_i	: äußerer, innerer Radius des Ringspaltes
ρ	: Dichte
ρ_2	: Massenkonzentration des Gelösten
Σ	: Raumschwächungskoeffizient, Gesamtstreuquerschnitt der Probe pro Volumenelement bei Neutronenstreuung
$d\Sigma/d\Omega$	: differentieller Streuquerschnitt, Streuwahrscheinlichkeit
σ_{sp}	: spezifischer Streuquerschnitt
$d\sigma_{sp}/d\Omega$	: partieller spezifischer differentieller Streuquerschnitt
T	: Temperatur
T	: Transmission
τ	: Segment Relaxationszeit
θ	: Streuwinkel
U	: Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors
U	: Uneinheitlichkeit der Molekulargewichtsverteilung
v_2^∞	: partielles spezifisches Volumen des Gelösten
v_a	: spezifisches ausgeschlossenes Volumen des Gelösten
v	: Strömungsgeschwindigkeit
w_2	: Massenbruch der Einwaage
Y_o	: Primärstrahlintensität
Y	: kohärente elastische Streuintensität
$\Phi_{\perp,\parallel}$	: Azimutalwinkel der Detektormasken
Φ	: Flory-Fox-Konstante
χ	: Ausrichtungswinkel der langen Achse des deformierten Knäuels im Schergradienten, Auslöschwinkel bei Strömungsdoppelbrechungsuntersuchungen
Ψ	: Koeffizient der inneren Viskosität
ω	: Winkelgeschwindigkeit
Ω	: Raumwinkel

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1980 bis Juni 1985 am Institut Laue-Langevin in Grenoble angefertigt. Ich danke den Direktoren des ILL, Prof. Dr. T. Springer und Prof. Dr. B. Fender, für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums, das mir den Forschungsaufenthalt in Frankreich ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. R. Kirste danke ich für die Überlassung des Themas und für sein förderndes Interesse. Meinem Betreuer am ILL, Dr. R. Oberthür bin ich für viele Anregungen und für die stete Aufgeschlossenheit in unzähligen Diskussionen besonderen Dank schuldig.

Zum erfolgreichen Abschluß der Arbeit haben weiterhin beigetragen: Dipl. Chem. G. Zimmer, Dipl. Chem. W. Wetterauer, Dipl. Chem. M. Antonietti und Th. Wagner (Bereitstellung der Polystyrolpräparate), die Werkstatt des Instituts für physikalische Chemie in Mainz (Bau der Scherapparatur), die Instrumentverantwortlichen der NKWS-Kamera D11, Dr. R. May und Dr. P. Timmins, ILL, die Operateure des ILL-Rechenzentrums und Herr Schuba, ILL (Elektronik).

Lebenslauf

Peter Lindner
390 chemin du Manival
F-38330 St.Ismier

geboren		27. Oktober 1952
in		Mainz
Eltern		Kurt Lindner
		Gusti Lindner, geb. Bleichenbach
Staatsangehörigkeit		deutsch
Schulausbildung	1959-1963	Volksschule Mainz
	1963-1966	Anne-Frank-Realschule Mainz
	1966-1971	Gutenberg-Gymnasium Mainz
	Mai 1971	Abitur
Studium	1971-1980	Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
	Nov. 1974	Diplom-Vorprüfung
	Juli 1978	Diplom-Hauptprüfung
	Mai 1980	Abschluß der Diplomarbeit "NMR-Relaxation in Polystyrol"
	1980-1985	Forschungsaufenthalt am Institut Laue-Langevin, Grenoble
	Juni 1985	Abschluß der Doktorarbeit